

SÉRIE A n° 2014

N° D'ORDRE :

2881

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Charles RACZ

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR LA CRISTALLOLUMINESCENCE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

27^{FEV}

1943 devant la Commission d'examen

MM. MAUGUIN..... *Président.*

HACKSPILL..... } *Examineurs.*

AUDUBERT..... }

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

SÉRIE A N° 2014

N° D'ORDRE :

2881

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS. SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Charles RACZ

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR LA CRISTALLOLUMINESCENCE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

2 FEV

1943 devant la Commission d'examen

MM. MAUGUIN	<i>Président.</i>
HACKSPILL	} <i>Examineurs.</i>
AUDUBERT	

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires { M. MOLLIARD.
C. MAURAIN.
Doyen P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

<i>Professeurs honoraires</i> . .	{	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
		AUGER.	Ch. FABRY.	E. CARTAN.
		DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSCQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ	T Zoologie.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
L. BLARINGHEM	T Botanique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
G. JULIA	T Analyse supérieure.	CHAZY	T Mécanique analytique.
C. MAUGUIN	T Minéralogie.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY	T Géométrie supérieure.	CROZE	T Physique théorique et Physique céleste.
L. LUTAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	DUPONT	T Théories chimiques.
G. BRUHAT	T Physique.	VALIRON	T Calcul différentiel et intégral.
E. DARMOIS	T Enseignement de physique.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DEBIERNE	T Physique Générale et Radioactivité.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
M. DUNOYER	T Chimie-Physique.	F. PERRIN	Théories physiques.
M. JAVILLIER	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON	T Analyse et mesures chimiques.
Ch. JACOB	T Géologie.	G DARMOIS	T Mathématiques générales.
P. PASCAL	T Chimie générale.	CHATTON	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET	T Calcul des probabilités et Physique Mathématique.	AUBEL	Chimie biologique.
E. ESCLANGON	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
H. BÉGHIN	T Mécanique physique et expérimentale.	M ^{me} JOLIO-CURIE	Physique générale et Radioactivité.
FOCH	T Mécanique expérimentale des fluides.	PLANTEFOL	T Botanique.
PAUTHENIER	Recherches physiques.	CABANNES	T Recherches physiques.
De BROGLIE	T Théories physiques.	GRASSÉ	T Zoologie. Évolution des êtres organisés.
CHRÉTIEN	Optique appliquée.	PRÉVOST	T Chimie organique.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	BOULIGAND	Mathématiques.
VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.	CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).
COMBES	T Physiologie végétale.	WYART	Minéralogie.
GARNIER	T Application de l'analyse à la géométrie.	TEISSIER	Zoologie.
PÉRÈS	T Mécanique rationnelle.	MANGENOT	Biologie végétale (P. C. B.).
HACKSPILL	T Chimie minérale.	P. AUGER	Physique.
TOUSSAINT	Technique aéronautique.	MONNIER	Physiologie générale.
		PIVETEAU	Géologie.
		ROCARD	Physique.
		H. CARTAN	Calcul différentiel.
		LAFFITTE	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A LA FRANCE

avec toute ma reconnaissance

ÉTUDE SUR LA CRISTALLOLUMINESCENCE

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION ET HISTORIQUE

1^o But du travail. — La cristalloluminescence est un phénomène photogénique accompagnant la cristallisation ou la précipitation de certaines substances. Ainsi, si l'on ajoute à une solution saturée de chlorure de sodium une solution d'acide chlorhydrique suffisamment concentrée pour obtenir une précipitation et qu'on observe le mélange dans une chambre noire, on voit apparaître, à condition d'être habitué à l'obscurité, une luminescence bleuâtre. L'emploi des plaques photographiques a permis de montrer que cette luminescence s'étend jusqu'à 3.200 Å.

Ayant eu l'intention d'étudier, à l'aide des compteurs photoélectriques de haute sensibilité, la faible émission de lumière ultraviolette signalée par R. AUDUBERT dans la neutralisation d'un acide fort par une base forte, j'ai constaté qu'en effectuant la réaction avec l'acide chlorhydrique et la soude en solutions fortement concentrées, une émission d'intensité considérable accompagne la précipitation du chlorure de sodium.

Cette émission ultraviolette était facilement identifiée avec la cristalloluminescence dont une étude systématique s'imposait naturellement. En effet, le domaine de sensibilité des photocompteurs à CuI étant dans la région de 2.300 Å, l'émission des photons de grande énergie, ignorée jusqu'à présent, donnait un intérêt particulier à ce genre de luminescence. Par ailleurs, l'utilisation d'un compteur photoélectrique à CuI, grâce à sa grande sensibilité, m'a permis une étude quantitative dans le cas de faibles rayonnements où la sensibilité des plaques photographiques était insuffisante. Bien plus, cette méthode d'exploration de la luminescence pouvait servir à l'étude cinétique du phénomène pour laquelle les autres moyens d'observation restaient impuissants.

Le plan de ce travail est le suivant : Dans un premier chapitre, nous avons trouvé nécessaire de donner un bref aperçu des principaux travaux effectués sur la question. On y pourra constater combien celle-ci reste encore confuse, et combien sont encore contradictoires les théories qui ont été développées sur ce phénomène.

Dans le second chapitre nous donnerons quelques détails sur les compteurs à photons. Ces appareils qui, grâce à leur très grande sensibilité, ont rendu et peuvent rendre d'énormes services aux physico-chimistes, restent encore méconnus par la plupart d'entre eux. Nous espérons que les renseignements don-

nés ci-dessous permettront de se familiariser avec ces instruments précieux, mais délicats.

L'exposé des résultats expérimentaux est divisé en deux parties. La première, chapitre III et IV, contient des mesures faites sur la quantité totale de lumière émise par la luminescence. En principe ces mesures auraient pu être effectuées également avec un dispositif employant des plaques photographiques. Mais, en dehors du fait que certaines émissions très faibles ou se présentant trop loin dans l'ultraviolet ne peuvent être décelées par ce moyen, cette méthode, dont l'emploi se serait forcément limité à quelques essais, aurait exigé l'impression de plusieurs milliers de clichés. Nous avons tenu cependant, à titre de recoupement, à faire appel à la méthode photographique, surtout pour montrer la correspondance entre la luminescence visible et la luminescence ultraviolette. Mais le travail a été effectué dans l'ensemble grâce aux photocompteurs.

La seconde partie, chapitre V, contient les mesures cinétiques qui nécessitent absolument l'utilisation des compteurs photoélectriques, la méthode cinématographique étant très loin d'être suffisamment sensible.

Enfin le chapitre VI est consacré à l'étude théorique du phénomène.

2° Généralités sur les différentes luminescences. — On peut classer les différents phénomènes de luminescence suivant leurs modes d'excitation : ainsi, par l'action d'un rayonnement électromagnétique (lumière visible, infrarouge, ultraviolette, rayons X ou rayons γ) on obtient une *fluorescence* ou une *phosphorescence*. Un grand nombre de phénomènes photogéniques sont considérés comme *chimiluminescents*, en attribuant l'excitation de l'émission à un processus chimique. Parmi les rayonnements excités mécaniquement, le plus connu est la *triboluminescence*, obtenue par frottement ou écrasement des corps solides. On doit rattacher également à cette catégorie la *cryoluminescence*, obtenue par une variation de température très rapide, ce qui cause des craquements et des fissures dans la substance, de même que la triboluminescence. L'action excitatrice des corpuscules de grande vitesse, rayons α ou β causant des *scintillations* est due aussi, sans doute, à une excitation mécanique.

Tous ces phénomènes sont connus depuis fort longtemps et ont fait l'objet d'un très grand nombre de travaux tant expérimentaux que théoriques. Malheureusement, la complexité des phénomènes n'a permis jusqu'ici de retrouver quantitativement les processus d'excitation et d'émission, que dans quelques rares cas simples. C'est encore pour la fluorescence que nos connaissances sont les plus complètes. Pour la fluorescence en phase gazeuse ou en phase liquide, on peut dire avec quasi certitude que les mécanismes d'excitation et de réémission sont bien connus (¹). Il n'en est pas de même pour la fluorescence des corps solides, et les nombreuses phosphorescences où notre manque de connaissances sur les états énergétiques internes des corps solides ne permet que de formuler des hypothèses vagues sur l'excitation. Celles-ci expliquent plus ou moins les différents rayonnements obtenus, mais jamais d'une façon quantitative (²).

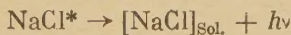
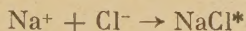
Les études quantitatives sur les chimiluminescences sont assez rares, et les chercheurs se contentent le plus souvent d'explications qualitatives. Toutefois,

les travaux de l'école de POLANYI ⁽³⁾ sur les chimiluminescences visibles et ceux de R. AUDUBERT et de ses collaborateurs ⁽⁴⁾ dans l'ultraviolet, ouvrent une nouvelle voie, non seulement pour l'étude optique des phénomènes, mais surtout pour le développement de nos connaissances sur les réactions chimiques élémentaires dont on n'a pu observer que l'effet global par les méthodes chimiques habituelles.

L'étude d'une luminescence nécessite, soit une forte luminosité, soit une méthode d'observation de très haute sensibilité, permettant de pousser l'étude expérimentale dans ses détails (spectres, rendement, vie moyenne, polarisation, etc.). Malheureusement, l'une ou l'autre de ces conditions ne peut pas toujours être remplies, d'où il résulte des observations peu complètes dont l'explication donne lieu à de nombreuses polémiques, sans qu'une théorie quantitative satisfaisante ait pu être donnée. C'est le cas pour la cristalloluminescence.

3° Les différentes théories de la cristalloluminescence. — L'émission de lumière accompagnant la cristallisation ou la précipitation de certains sels, est un phénomène connu depuis la fin du XIX^e siècle. ROSE ⁽⁵⁾, en 1835, observe que la cristallisation de l'anhydride arsénieux, par refroidissement d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique, est accompagnée d'une luminescence. BANDROWSKI ⁽⁶⁾ observe une émission de lumière par la cristallisation du sel double $\text{SO}_4\text{Na}_2, 2\text{SO}_4\text{K}_2$. Il découvre également une luminescence lors de la précipitation de NaCl par HCl. TRAUTZ ⁽⁷⁾ en 1905, publie la liste d'un grand nombre de composés, qui présentent la cristalloluminescence. Les opinions de ces auteurs sur la cause du phénomène sont tout à fait différentes. ROSE, puis LEHMANN ⁽⁸⁾ croient que c'est le passage d'une forme cristalline à une autre (de rhombique en octaèdre) qui cause le rayonnement. BANDROWSKI a démontré que cette hypothèse est fautive, cependant GUINCHANT ⁽⁹⁾ et plus récemment SITOU TADA ⁽⁹⁾ restent favorables à cette théorie. BANDROWSKI trouve l'explication du phénomène dans la formation du sel à partir des ions de charges contraires. Mais l'idée de BANDROWSKI est rejetée par TRAUTZ, qui a remarqué que toutes les substances présentant la cristalloluminescence sont également triboluminescentes. Il en déduit que les deux phénomènes sont identiques. GERNEZ ⁽¹⁰⁾ et BIGELOW ⁽¹¹⁾ ont partagé ce point de vue.

Ce n'est qu'en 1918 que WEISER ⁽¹²⁾ a effectué les premières expériences quasi quantitatives sur la précipitation des halogénures alcalins, en employant des plaques photographiques. Il rejette nettement l'explication tendant à ramener la cristalloluminescence à un processus d'excitation mécanique. Reprenant l'idée de BANDROWSKI, il admet l'existence de NaCl non dissocié, qui sera dans un état excité, métastable.



Or, si la sursaturation est trop grande, la précipitation serait, d'après WEISER, instantanée et se ferait sans passer par l'état intermédiaire de NaCl^* excité.

La différence entre la triboluminescence et la cristalloluminescence est éta-

blie nettement par LONGCHAMBON ⁽¹³⁾ qui obtient pour le chlorure de sodium des spectres de luminescence entièrement différents.

Pourtant, un travail ultérieur ⁽¹⁴⁾ où l'on a comparé l'intensité d'émission de lumière avec la forme et la propriété cristalline du précipité, conclut en faveur de l'identité des deux phénomènes, sans fournir cependant des preuves suffisamment convaincantes.

En résumé, les travaux qui viennent d'être énumérés n'ont pas permis d'éclaircir la nature de la cristalloluminescence. Ceci est dû en partie à la confusion de plusieurs phénomènes désignés sous le même nom. En réalité, il y a lieu de distinguer entre les luminescences obtenues par cristallisation relativement lente et la luminescence qui accompagne les précipitations. Le premier phénomène est probablement dû à des excitations mécaniques, analogues à la tribo-luminescence ou à la cryoluminescence. Tandis que la précipitation rapide, dont l'exemple le plus important est celui des halogénures alcalins, cause une luminescence dont la nature est nettement différente.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ce travail étant basé sur la détection de la lumière ultraviolette, il y a lieu de donner quelques détails sur le compteur à photons utilisé, bien que R. AUDUBERT et ses collaborateurs en aient déjà publié les propriétés essentielles (¹⁶, ¹⁷, ¹⁸).

1° Principe. — Considérons une cellule photoélectrique à gaz, P (fig. 1), montée en série avec une très grande résistance (250 M Ω) comme les compteurs de GEIGER-MÜLLER. Les photoélectrons, accélérés dans un fort champ électrique, ionisent l'atmosphère gazeuse. La cellule étant maintenue dans le domaine de décharges semi-autonomes, le nombre des décharges est proportionnel au nombre des photoélectrons. Dans le montage pratique, la cathode est reliée à travers la grande résistance à une haute tension (H. T.) pouvant varier entre 500 et 2.000 volts. L'anode attaque la grille d'un amplificateur, qui permet d'actionner un compteur téléphonique (C). Un haut-parleur (H. P.), placé en parallèle, fournit un contrôle du bon fonctionnement de ce dernier. Les détails de montage de la haute tension et de l'amplificateur sont donnés dans un travail de J. MATTLER (¹⁷).

2° Préparation du compteur à photons à CuI. — Le compteur à photons est composé d'une cylindre de pyrex fermé par une fenêtre de quartz fondu. Un anneau de tungstène sert d'anode. Une tige, également en tungstène, porte la cathode démontable, formée par une plaque circulaire de cuivre ($d. = 1$ cm.) recevant une couche photosensible de CuI. Avant de déposer la couche photosensible, on nettoie la surface de cuivre avec du papier de verre 000 sur le tour, puis on lave avec de l'alcool.

Nous avons utilisé exclusivement pour ce travail des compteurs à photons à couche de CuI. Une méthode ancienne consistait à préparer une suspension de CuI dans l'alcool, puis on appliquait cette suspension sur la cathode. La préparation des suspensions, malgré toutes les précautions prises, ne donne pas des résultats bien reproductibles. La préparation électrolytique à partir d'une solution aqueuse de NaI ou KI donnait les mêmes inconvénients.

En collaboration avec E. T. VERDIER, nous avons essayé une méthode électrolytique qui nous a mené à de meilleurs résultats. On prépare une solution saturée de KI dans l'alcool éthylique et l'on rajoute 25 à 50 % d'alcool. En utilisant une cathode de platine ou d'aluminium, on obtient par électrolyse un dépôt blanc de CuI sur l'anode constituée d'une plaque de cuivre. Le courant utilisé est de 6 milliampères par cm² sous 6 volts et pendant 6 minutes. Il faut éviter que le dégagement gazeux, produit à la cathode, touche l'anode.

On introduit la cathode photosensible ainsi obtenue dans la cellule, avant qu'elle n'ait séché à l'air et on fait le vide à l'aide d'une pompe à palette. La cellule est finalement remplie de vapeur d'alcool sec entre 4 et 6 mm. Hg. Les compteurs ainsi préparés sont plus reproductibles que par la méthode de suspension. Toutefois, il arrive que certaines solutions électrolytiques donnent de mauvais résultats sans qu'on ait pu en déterminer la cause. On augmente encore la probabilité d'obtenir une bonne couche, en ajoutant à la solution un cristal de nitrate de sodium. Mais le spectre de sensibilité du compteur ainsi préparé est légèrement différent des autres. Dans toutes ces préparations il faut éviter toute trace d'humidité.

Malgré toutes les précautions prises, la fabrication des bonnes cellules n'est pas parfaitement reproductible. En pratique il faut préparer un grand nombre de cellules pour pouvoir choisir les meilleures qui ont une sensibilité désirée. Ceci nécessite une grande patience et de la persévérance de la part des chercheurs, ce qui n'est pas étonnant pour ce genre de travail d'extrême sensibilité.

3° *Caractéristiques du photocompteur à CuI.* — Quand on applique une haute tension sur le compteur placé dans l'obscurité, on constate des décharges probablement dues à l'effet de pointe ou à des rayons cosmiques. Pour un bon compteur, le nombre de décharges ne doit pas dépasser une vingtaine par minute. Quand on fait croître la tension, le nombre de décharges croît d'abord faiblement, puis le potentiel de décharge autonome atteint, une augmentation brusque se produit. Si l'on éclaire la cellule par une lumière d'intensité constante, le nombre de décharges s'accroît fortement. Mais la courbe caractéristique, nombre de décharges en fonction du voltage, présente un palier avant le potentiel de rupture. C'est sur ce palier où la stabilité est maximum, que le compteur doit être utilisé. La longueur de ce palier, qui est très variable d'une cellule à l'autre, peut varier de 10 à plusieurs centaines de volts. L'addition de nitrate dans la préparation de la couche photosensible augmente considérablement ce palier, donc la stabilité de la cellule. La variation du nombre de décharges sous tension et éclairage constants est de l'ordre de 10 % dans les cellules utilisées. Il y a proportionnalité entre le nombre de décharges et la lumière incidente, au moins pour des faibles intensités.

On évalue grossièrement la sensibilité du photocompteur en l'éclairant par un étalon Hefner et en interposant des lames de cellophane dont le pouvoir absorbant est connu. Un montage plus pratique à l'aide d'une flamme de gaz et d'un écran diffusant permet une mesure plus courante qui sert à contrôler les variations de sensibilité. Des mesures de sensibilité absolue ont été faites par R. AUDUBERT⁽¹⁶⁾ au moyen d'une lampe à résonance de mercure dont l'énergie était déterminée par un thermocouple et dont l'intensité était réduite par des épaisseurs variables d'une solution absorbante d'alcool-acétone. Les mesures qui ont porté sur un très grand nombre de compteurs donnaient, dans les cas les plus favorables, une sensibilité rapportée à la sensibilité spectrale maximum de 2.300 Å de quelques dizaines de photons par décharge. Cette méthode avait l'inconvénient d'effectuer des mesures dans un domaine où les compteurs sont

peu sensibles. Tout récemment, J. MATTLER ⁽¹⁹⁾ a mis au point une méthode plus sensible par l'emploi d'un monochromateur à optique de quartz et d'un relai thermoélectrique, permettant la détermination pour toutes les longueurs d'onde.

La sensibilité spectrale de la cellule varie beaucoup avec la longueur d'onde de la lumière incidente. Elle est maximum pour 2.300 Å et on peut la considérer comme importante entre 1.950 et 2.600 Å bien que sa valeur ne soit plus que 1/10 de la valeur maximum. Quelques cellules présentent, par une impureté encore inconnue, un maximum secondaire vers 2.450 Å et ainsi leur sensibilité globale est accrue. Malheureusement, la préparation d'une telle cellule ne dépend que du hasard.

La durée d'un compteur est assez variable: La sensibilité maximum n'est atteinte que 24 heures après sa préparation. Mais on peut abréger cette période en faisant décharger la cellule sous 2.000 volts pendant plusieurs minutes. Une bonne cellule, utilisée dans des conditions normales, dure en moyenne une dizaine de jours et, exceptionnellement, quelques semaines.

4° Méthode de mesure. — Une fois la tension la plus favorable atteinte par tâtonnements, on vérifie si la sensibilité et la stabilité du photocompteur sont suffisantes. Les mesures proprement dites consistent dans la détermination du nombre N_0 de décharges à l'obscurité par unité de temps (en général la minute). On fait la moyenne portant sur cinq à dix minutes; puis on soumet le compteur au rayonnement à étudier, donnant N décharges par minute. Dans chaque cas on vérifie enfin si le nombre des décharges dans l'obscurité n'a pas varié. Dans la plupart de mes mesures, la différence $\Delta N = N - N_0$ était grande par rapport à N_0 , qui était souvent négligeable. Pour les faibles émissions, nous avons adopté comme condition nécessaire pour considérer une expérience comme positive que ΔN soit au moins le double de l'écart moyen des décharges. Si l'on désigne par σ la sensibilité du compteur, c'est-à-dire le nombre de photons pour lesquels se produit en moyenne une décharge $\sigma \Delta N = I$ donne l'intensité du rayonnement incident sur le compteur photoélectrique. Si le rayonnement à étudier est d'intensité constante, la moyenne de 5 minutes de mesures donne une valeur au moins à 10 % près.

En augmentant la durée de mesure, la précision augmente également. Si l'intensité est variable, comme dans le cas d'une étude cinétique de luminescence, il est nécessaire de faire la statistique sur plusieurs expériences consécutives.

A titre d'exemple, nous reproduisons quelques résultats :

a) *Mesure d'un rayonnement d'intensité constante.*

	1 ^{re} minute	2 ^e minute	3 ^e minute	4 ^e minute	5 ^e minute	Moyenne
N_0	4	3	1	5	3	$3 \pm 0,5$
N	200	230	185	218	193	205 ± 7
N_0	4	3	3	2	5	$3 \pm 0,5$

b) *Mesure de la quantité totale de lumière émise par une luminescence, dont l'intensité est variable et dont la durée est inférieure à 6 minutes.*

Nombre d'exp.	1	2	3	4	5	Moyenne
ΔN	402	311	289	406	294	340 ± 22

Les propriétés caractéristiques des compteurs, principalement leur sensibilité spectrale, étant sujettes à certaines variations (par exemple la sensibilité spectrale se déplace légèrement vers les courtes longueurs d'onde en vieillissant) nous avons tenu à les vérifier chaque fois que cela était nécessaire.

CHAPITRE III

RÉSULTATS QUALITATIFS

1° **La cristalloluminescence visible.** — Bien que mes expériences se rapportent principalement à la cristalloluminescence ultraviolette, je crois utile de donner quelques détails sur la cristalloluminescence visible en me limitant au cas du chlorure de sodium.

Si l'on mélange une solution saturée de NaCl avec une solution d'acide chlorhydrique suffisamment concentrée (supérieure à 6 Mol/lit.) pour obtenir une précipitation, on observe dans une chambre noire une assez forte luminescence qui est composée de deux phénomènes. Le premier apparaît comme une scintillation : dans la masse du liquide apparaissent de nombreuses étincelles. Puis apparaît une luminescence à fond continu dont l'intensité passe par un maximum et décroît très rapidement. La durée et l'intensité des deux luminescences varient avec la concentration de HCl et surtout avec la manière dont les deux liquides sont mélangés. Une agitation continuelle du mélange fait disparaître complètement la luminescence.

Quand on fait varier la concentration de la solution de HCl, l'intensité lumineuse et la quantité totale de lumière émise passent par un maximum aigu pour une densité de la solution de $d = 1,122$ (23 % HCl). Pour obtenir une luminosité suffisante, il est nécessaire de mélanger plus de 5 cm³ de chaque solution. L'intensité est maximum pour un mélange des solutions à volume égal. La présence de cristaux de NaCl ou de colloïde, comme la gélatine, semble diminuer l'intensité d'émission. Par contre, en augmentant la viscosité par l'addition de saccharose, on observe un effet contraire ⁽¹²⁾. La formation lente des cristaux de NaCl par électrolyse n'est pas luminescente ⁽¹⁴⁾. Aucune mesure quantitative n'a été donnée sur ces différents effets.

2° **Mode opératoire.** — Pour l'étude de la cristalloluminescence dans l'ultraviolet, nous avons adopté une fois pour toutes les conditions suivantes : un cristalliseur cylindrique (de diamètre 45 mm.) est rempli d'un volume V de la solution précipitante, acide correspondant au sel, alcool, etc. Un volume v de la solution saturée du sel est ajouté à l'aide d'une burette ou microburette. Dans tous les cas on peut considérer l'addition comme presque instantanée, sa durée ne dépassant jamais une seconde. La grande sensibilité de l'observation permet de choisir V beaucoup plus grand que v . Dans ces conditions, la variation de volume et de concentration de la solution précipitante est souvent négligeable. Le compteur photoélectrique est placé au-dessus du centre du cristalliseur.

Pour l'étude d'une luminescence, le plus simple est de chercher les varia-

lions, sous l'influence de divers facteurs, de la quantité totale de lumière émise. Cette quantité, appelée « Somme de lumière » par LENARD, peut être définie par la relation

$$S_{\infty} = \int_0^{\infty} I \cdot dt = \int_0^{\infty} \frac{\Delta N}{\Delta t} \cdot dt.$$

Elle est donnée directement par lecture du compteur téléphonique, compte tenu du nombre de décharges à l'obscurité. Par contre, dans le cas de l'étude cinétique, on étudie la variation de l'intensité de lumière $I = \frac{\Delta N}{\Delta t}$ en fonction du temps. Pour cela, il est nécessaire de choisir une unité de temps Δt assez petite. Malheureusement, on est limité dans ce choix par la stabilité de la cellule. En prenant 15 secondes comme unité de temps, on se met à la limite où une cellule stable et sans inertie donne des résultats comparables. Toutefois, dans quelques cas, nous avons donné des valeurs correspondant à un intervalle de 5 secondes, en faisant quelques réserves sur leur précision.

En traçant des courbes : $I = f(t)$ pour différentes unités de temps, on constate que ces courbes sont faiblement déformées sans qu'on puisse extrapoler pour un intervalle de temps très petit. Cet inconvénient est évité en traçant des courbes $S(t) = \int_c^t I dt$ où l'unité de temps choisie n'intervient pas.

Toutes les courbes expérimentales obtenues sont parfaitement reproductibles aux erreurs d'expériences prévues près, contrairement à ce que les autres chercheurs ont remarqué pour la luminescence visible.

3° Précipitations photogéniques. — Avant d'étudier en détail la cristalloluminescence du chlorure de sodium, nous avons cherché si le phénomène existe pour d'autres sels. Dans ce but, nous avons effectué de nombreux essais en faisant varier aussi bien le sel que la solution précipitante. Des résultats positifs pour une luminescence ultraviolette ont été obtenus dans les cas suivants :

TABLEAU I

Sel	Précipitant	Intensité d'émission	
NaCl	HCl alcool NaOH + HCl	très forte	1.000
		faible	50
		très forte	800
KCl	HCl	forte	300
NaBr	alcool	faible	10
BaCl ₂	HCl	faible	15
NO ₂ Na	NO ₃ H	très faible	5
SO ₄ Na ₂	alcool	très faible	5

Dans la quatrième colonne, nous donnons des valeurs approximatives de l'intensité d'émission observée en unités arbitraires, en remarquant qu'elles correspondent à des conditions expérimentales très différentes, donc des quantités de précipité très variables, et pour cette raison elles ne peuvent être comparées entre elles en toute rigueur.

La recristallisation de NaCl après fusion est également, mais faiblement photogénique. Par contre, les essais faits sur la cristallisation de l'hyposulfite de sodium, dont la surfusion est très remarquable, n'ont donné aucun résultat positif.

Il est cependant très probable que le phénomène est plus général que ces expériences ne le montrent. Mais on est limité dans ces recherches, d'une part par le domaine de sensibilité des photocompteurs, d'autre part par l'absorption des solutions. Cette dernière est très importante dans l'ultraviolet moyen où les photocompteurs sont sensibles. En effet, tandis que le logarithme du coefficient

d'extinction $k \left(\frac{I}{I_0} = 10^{-kcd} \right)$ d'une solution de KCl pour 2.400 Å est $\log k = -3,5$

pour la même longueur d'onde, celui correspondant à KBr est de $-1,5$, celui de KI $+3,5$ [et celui de $\text{NO}_3\text{Na} + 2,0$. Une autre raison de la variation apparente de l'intensité de luminescence sera donnée dans la partie théorique (p. 39).

4° La cristalloluminescence par refroidissement brusque ⁽²¹⁾.

— Afin de voir si la cristalloluminescence dépend de la nature de la précipitation, il était intéressant d'étudier si la précipitation d'un sel par refroidissement brusque d'une solution saturée est accompagnée elle aussi d'une émission de rayonnement.

A cet effet, le montage suivant a donné les meilleurs résultats : une tige de bronze (B) (de 5 cm. de diamètre, et 15 cm. de longueur) creusée à son extrémité supérieure en forme de cuvette cylindrique (V) (4 cm. de diamètre et 1 cm. de profondeur) est destinée à recevoir la solution saturée. L'autre extrémité de la tige plonge dans un vase de Dewar, rempli d'air liquide. La température du fond de la cuvette, déterminée au moyen d'un couple thermoélectrique (S) fer-constantan, peut être réglée en enfonçant plus ou moins la tige dans le vase de Dewar à l'aide d'un support à crémaillère (fig. 1). La température au fond de la cuvette était réglée selon les expériences entre 0° et -40°C . A chaque expérience on ajoute 4 cm³ d'une solution saturée en présence d'un excès de sel et chauffée à la température voulue, entre 0° et 100°C suivant les cas.

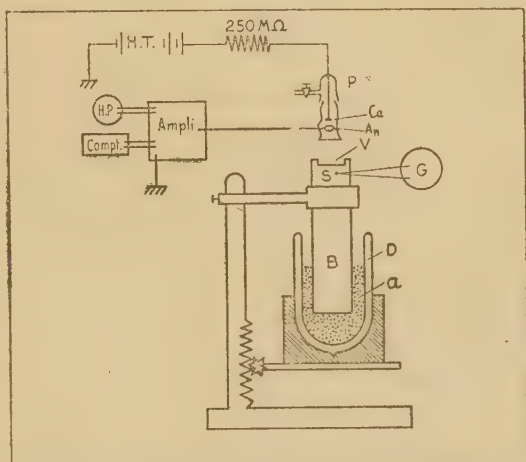


Fig. 1. — Montage pour l'étude de la cristalloluminescence par refroidissement brusque.

L'expérience montre que le refroidissement d'une solution saturée de NaCl n'est accompagné d'aucune émission de lumière décelable. Ce résultat est sans doute dû à la faible valeur du coefficient de température de la solubilité de NaCl. Par contre, la précipitation des cristaux de KCl par refroidissement brusque donne lieu à une forte intensité de rayonnement ultraviolet, en même temps qu'une luminescence visible est observable dans une chambre noire. On constate un phénomène analogue avec KBr, mais son intensité est beaucoup plus faible. Par contre, le refroidissement d'une solution saturée de KI produit une intense luminescence visible, mais aucun rayonnement n'est décelable à l'aide des photo-compteurs à CuI.

L'étude plus détaillée du phénomène dans le cas de KCl conduit aux observations suivantes : pour obtenir une luminescence nette, il faut d'abord que la température de la cuvette soit inférieure à 0°C ; ensuite, que la différence de cette température avec celle de la solution soit au moins de 20° à 25°C . L'émission de lumière est due au processus de précipitation, car si la température de la surface de contact n'est pas trop basse (supérieure à -15°C) la précipitation du sel précède d'une manière très nette la congélation du liquide. Dans ce cas, la cristalloluminescence accompagnant la précipitation est séparée de la cryoluminescence due à la contraction du solide, qui ne suit que longtemps après.

L'intensité de l'émission, aussi bien dans le visible que dans l'ultraviolet, est du même ordre de grandeur que celle obtenue par la précipitation de NaCl par HCl. Toutefois, pour l'étude dans l'ultraviolet à cause de l'absorption de la solution de KCl, il est nécessaire d'utiliser une moindre épaisseur de solution. L'émission est qualitativement simultanée dans le visible et dans l'ultraviolet et sa durée totale varie suivant les conditions de 10 à 40 secondes. Pour KI, elle est encore plus courte.

L'observation du rayonnement visible de KCl et de KI permet de distinguer deux phases : après une très courte période d'induction (1 à 2 secondes) il apparaît une vive luminescence à fond continu qui décroît rapidement et s'éteint au bout de 2 à 10 secondes. Elle est suivie d'une luminescence par étincelles d'une intensité plus faible. Des étincelles accompagnées de craquements, dues à la contraction (cryoluminescence) ne suivent que longtemps après.

L'étude dans l'ultraviolet à l'aide des compteurs à photons permet de tracer des courbes cinétiques d'une forme semblable à celles décrites plus loin (chap. V) toutefois sans qu'on puisse distinguer deux maximum.

CHAPITRE IV

EXPÉRIENCES SUR LA SOMME DE LUMIÈRE ÉMISE

1° Allure générale des courbes cinétiques. — Je me bornerai à examiner dans tout ce qui suit la cristalloluminescence de NaCl précipité par HCl, ce phénomène étant plus lumineux que tous les autres et par suite, plus commode à étudier.

Considérons l'expérience suivante : ajoutons dans un volume V d'une solution concentrée de HCl, un volume v d'une solution saturée de NaCl. La quantité de photons émis, étant mesurée à chaque instant (pratiquement toutes les 15 secondes) on trace la courbe $S(t)$ en fonction du temps. Ces courbes, que nous appellerons des courbes cinétiques de la cristalloluminescence ont toujours l'allure d'une courbe en S, sur laquelle on peut distinguer trois portions : 1° une période d'induction, 2° une partie quasi rectiligne au voisinage du point d'inflexion, 3° une saturation correspondant à l'extinction de la luminescence. Le palier de saturation de la courbe donne avec une bonne précision la somme de lumière totale émise S_{∞} lors de la précipitation. Les variations de cette dernière grandeur sous l'influence des différentes conditions expérimentales sont données dans les paragraphes suivants de ce chapitre.

2° Influence de l'agitation. — Il semble nécessaire, pour une étude comme la précipitation ou la cristalloluminescence, d'éviter toute hétérogénéité de concentration dans les solutions mélangées. Pour atteindre ce but, on introduit dans le cristalliseur un agitateur constitué par une hélice en pyrex, relié à un moteur par un flexible. L'effet de l'agitation est systématiquement étudié pour différentes vitesses d'agitation v . Mais il est nécessaire de distinguer les expériences effectuées avec des solutions pures, de celles où par une addition préalable un précipité de NaCl est en présence.

Comme on peut le constater sur la figure 2, pour des réactifs purs, la luminescence est fortement diminuée même par une faible agitation (courbes en pointillé). Par contre, dans le cas où des cristaux de NaCl fraîchement précipités sont en présence, on observe d'abord un accroissement de luminosité par une faible agitation (courbes en traits pleins). Puis quand la vitesse d'agitation augmente l'intensité de l'émission diminue graduellement et peut même complètement s'annuler. Ces expériences ont été effectuées avec des solutions de HCl relativement peu concentrées (6,6 Mol/lit.). Pour des plus fortes concentrations, la diminution de la luminescence par l'effet d'agitation est immédiate et l'extinction est très rapide.

Des résultats analogues sont obtenus qualitativement quand l'agitation est effectuée par des bulles d'air ou d'azote par passage à travers un filtre de verre poreux fermant le fond du vase à précipité.

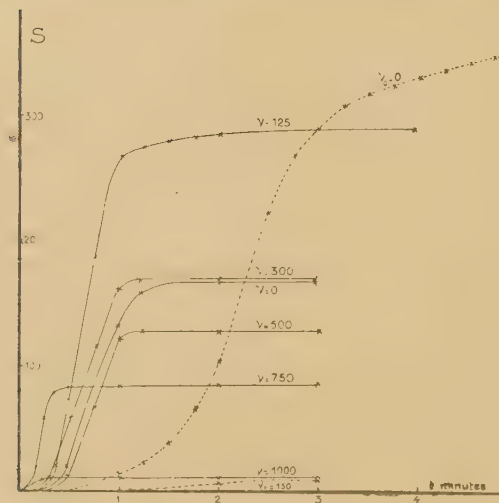


Fig. 2. — Influence de l'agitation. Les courbes en pointillé en absence de cristaux préalables, celles en traits-pleins en présence de cristaux, ν est la vitesse d'agitation : nombre de tours par minute.

Les conséquences théoriques très importantes de cette influence de l'agitation seront discutées plus loin, mais le fait que l'agitation modifie et fait même disparaître la cristalloluminescence, m'a amené à laisser les solutions se mélanger par simple effet de diffusion.

L'addition des réactifs étant toujours effectuée de la même façon, il est légitime d'admettre que l'erreur systématique commise sur la diffusion n'influence pas le sens des conclusions expérimentales et théoriques. Toutefois, les conditions de diffusion, quoique identiques et bien définies, sont trop mal connues pour que le problème puisse se mettre en équation.

3° Les additions successives. — Le volume V de solution HCl étant beaucoup plus grand que le volume ν de solution NaCl ajouté, la solution mélangée reste suffisamment concentrée en HCl pour que des additions successives de volume ν de NaCl fournissent des nouvelles précipitations et des luminescences. Les sommes de lumière totale émises $S_{\infty i}$ pour chaque addition i sont mesurées par le compteur ($i = 1, 2, 3$, etc.). On constate qu'elles passent par un maximum pour la $n^{\text{ième}}$ addition. Ceci semble indiquer qu'il existe une dilution optimale, mais quand on change l'unité ν choisie, la $n^{\text{ième}}$ addition et la dilution correspondante se déplacent également. Les figures 3a et 3b représentent des séries d'expériences en portant en abscisse le nombre total de cm^3 de solution de NaCl

ajouté et en ordonnée, non la somme de lumière $S_{\infty i}$, mais leurs sommes $\sum_0^i S_{\infty i}$.

La pente de ces courbes correspond au rendement photogénique. On remarque facilement pour des faibles valeurs de ν (fig. 3b) que la courbe présente un point d'inflexion, correspondant à une $S_{\infty n}$ maximum.

Nous appellerons « période d'inertie » la première partie de ces courbes où la luminescence maximum n'est pas atteinte. Si l'on effectue ces séries d'expériences pour des volumes V différents, mais des surfaces constantes, on constate que cette période d'inertie est d'autant plus grande que V , ou l'épaisseur du liquide, est augmenté.

On voit également sur la figure 3 a, que la grandeur $\sum S_{\infty}$ n'est une fonction additive de la quantité du sel précipité que pour des faibles valeurs de v . Si l'on représente la variation de la pente maxima (pente au point d'inflexion) des courbes $\sum S_{\infty}(i)$, on constate que le rendement maximum de luminescence diminue d'une façon hyperbolique quand v augmente, ce qui signifie qu'une fraction de plus en plus petite de v prend seulement part au processus photogénique. Mais ces courbes ne permettent pas une extrapolation du rendement pour $v \rightarrow 0$.

4° Effet des cristaux. — Nous avons déjà vu, en étudiant l'influence de l'agitation que la présence des cristaux a un effet incontestable sur la luminescence. Les faits expérimentaux du paragraphe précédent confirment cette action.

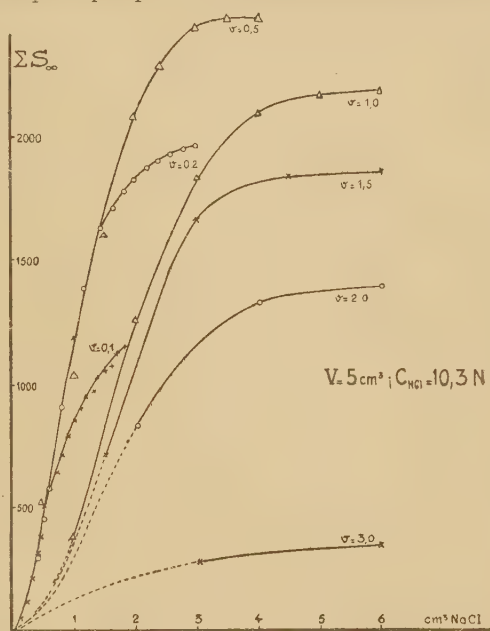


Fig. 3 a. — Les additions successives.
Épaisseur du liquide : 3 mm.

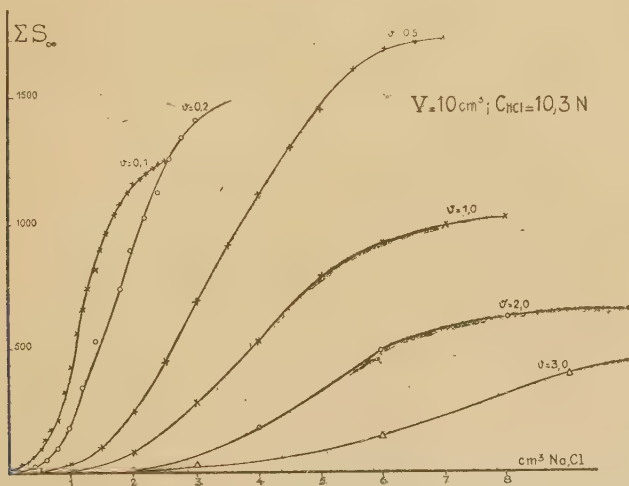


Fig. 3 b. — Les additions successives. Épaisseur du liquide : 6 mm.

L'existence d'un rendement maximum de luminescence dans les expériences des additions successives ne peut être expliquée que par l'action des cristaux. La

période d'inertie des courbes indique que la présence de faibles quantités de cristaux précipités augmente le rendement photogénique. Mais d'autre part, on remarque également que le palier de saturation des courbes d'additions successives est atteint plus rapidement pour les faibles valeurs de v . Ainsi pour $v = 0,1 \text{ cm}^3$, la saturation est à peu près atteinte après l'addition de 2 cm^3 de solution NaCl, tandis que pour $v = 0,5 \text{ cm}^3$ le palier ne commence qu'après l'addition de $3,5 \text{ cm}^3$ de réactif (fig. 3 a). Ainsi, quand le palier est atteint, une nouvelle addition de v cause encore une précipitation, mais sans émission de lumière. Mais si l'on ajoute une quantité plusieurs fois égale à v , une émission encore notable peut être constatée. Il est ainsi raisonnable d'admettre que les cristaux présents en excès jouent un rôle inhibiteur sur la luminescence. Deux expériences peuvent confirmer ces conclusions.

a) Séparons la solution V obtenue avant d'avoir atteint la zone de rendement maximum dans les additions successives, en deux parties, dont l'une est filtrée et continuons les additions dans chacune des deux portions contenant, l'une des cristaux, l'autre, non. Voici les résultats d'une telle expérience :

TABLEAU II

$V = 20 \text{ cm}^3 \text{ HCl saturé de NaCl (10 Mol)} ; v = 0,2 \text{ cm}^3$

N° des additions	1	2	3	4	5	6
Nombre de décharges S_∞	80	80	100	252	509	filtrée 28 non filtrée 290

Cette expérience montre clairement l'effet positif des cristaux précipités en présence d'une nouvelle addition. Mais il est nécessaire que ces cristaux aient un « âge » pas trop grand comme on le verra dans le paragraphe suivant.

La deuxième expérience consiste à ajouter préalablement des petits cristaux de NaCl commercial (pur R. P.).

Voici les résultats :

TABLEAU III

$V = 20 \text{ cm}^3 \text{ HCl sat. (N = 10,3)} ; v = 1,0 \text{ cm}^3$

	S_∞		
	1 ^{re} addition	2 ^e addition	3 ^e addition
Sans cristal	242	593	560
1 gramme	239	300	610
5 grammes	51	428	665
10 grammes	61	353	544

On voit les grandes différences qui existent pour la première addition où l'effet inhibiteur des cristaux est seul actif. Tandis que dès la deuxième addition les cristaux nouvellement précipités présentent également leur effet favorable et l'action globale est positive.

5° Influence de l'âge des cristaux produisant l'effet positif ⁽²²⁾. — Afin de distinguer les deux actions antagonistes, positive et négative, des cristaux présents sur la cristalloluminescence, j'ai été amené à étudier l'influence de l'âge de ces cristaux. En effet, tandis que l'action inhibitrice est constatée sur des cristaux précipités frais ou vieux, l'effet positif, observé dans les additions successives, se rapportait toujours à des précipités frais, car l'intervalle de temps Δt séparant deux additions successives ne dépassait jamais une dizaine de minutes. Mais si l'on augmente Δt , on observe alors d'une façon très nette que l'action activante des cristaux décroît. Ainsi, à la température ordinaire pour un intervalle de temps Δt dépassant une heure, on ne constate pratiquement plus d'action positive.

On peut définir l'activité des cristaux présents par l'augmentation du nombre des photons émis $S_{\infty t} - S_{\infty 1}$ ou par l'augmentation relative $\frac{S_{\infty t} - S_{\infty 1}}{S_{\infty 1}}$ quantité indépendante de la sensibilité du photocompteur.

Des séries d'expériences ont été effectuées en faisant varier Δt entre 3 et 120 minutes, et en mesurant pour chaque addition la somme de lumière émise $S_{\infty t}$. Pour éviter toute hétérogénéité de concentration, les solutions étaient fortement agitées entre chaque addition. On peut alors tracer des courbes représentant la variation de l'accroissement relatif de la quantité de lumière émise en fonction de Δt , c'est-à-dire la variation de l'activité des cristaux avec le temps. Les courbes obtenues indiquent une décroissance exponentielle. En passant aux logarithmes, on obtient très sensiblement des droites :

$$\text{Log} \frac{S_{\infty t} - S_{\infty 1}}{S_{\infty 1}} = a - k \cdot \Delta t.$$

La pente de ces droites représente la constante de vitesse de décroissance de l'activité des cristaux. Cette constante k dépend de la température. Ainsi, pour une solution de HCl de concentration de 10, 15 Mol à $t = 18^\circ\text{C}$, $k = 0,85 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}^{-1}$ et à $t = 40^\circ\text{C}$, $k = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}^{-1}$. La concentration de l'acide chlorhydrique joue également un rôle et la décroissance est plus faible en solution diluée.

En admettant, comme il est vraisemblable, que la constante de vitesse k suit la loi d'Arrhénius, on peut calculer l'énergie d'activation nécessitée pour le vieillissement des cristaux et on obtient une valeur de l'ordre de 11,5 kcal.

Remarquons que la précision de ces mesures quantitatives est assez faible, d'une part, en raison de l'évaporation des solutions, d'autre part du fait des variations possibles de sensibilité des compteurs à photons au cours des expériences dont la durée atteint plusieurs heures.

Il était possible d'admettre que le vieillissement correspond à une couche

d'adsorption formée sur les surfaces des cristaux. A la suggestion de M. WYART, on a examiné des cristaux fraîchement clivés. Ces cristaux ne présentent aucune action activante sur la cristalloluminescence.

Ainsi ces expériences montrent que les cristaux fraîchement précipités sont encore le siège de transformations structurales superficielles longtemps après la précipitation. L'explication de ce fait, intéressant aussi du point de vue cristallographie physique, sera donnée dans le dernier chapitre (p. 42).

6° Influence de la concentration. — Nous avons déjà vu que la cristalloluminescence visible donne lieu (p. 9) à un optimum pour une concentration correspondant à une solution de HCl de densité 1,122 (6,66 Mol/lit), dans le cas d'un mélange de solutions de volumes égaux, agité, puis abandonné à lui-même. De

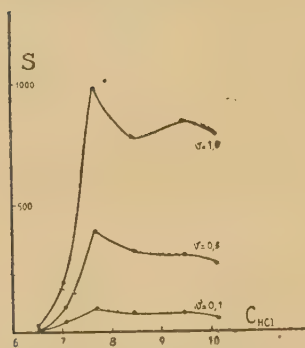


Fig. 4. — Influence de la concentration dans les premières additions.

telles conditions sont très mal définies, aussi m'a-t-il paru préférable d'opérer sans agitation, bien que dans ces conditions la sursaturation locale reste encore indéterminée. Effectivement, les résultats expérimentaux diffèrent suivant la manière dont les réactifs sont mélangés. On peut d'abord étudier la variation de la somme de lumière émise en fonction de la concentration, C_{HCl} , de la solution précipitante. On a intérêt à employer des volumes v très petits, auxquels doivent correspondre des gradients de concentration courts. Si l'on ne considère que la somme de lumière $S_{\infty 1}$ émise lors d'une première addition, on constate qu'elle croît d'abord fortement avec C_{HCl} , puis on arrive à un maximum peu aigu entre 7,5 et 8,5 Mol/lit. de HCl (fig. 4).

Ce maximum est mal déterminé, et il varie avec les valeurs de V et v . Par contre, si l'on effectue des additions successives à différentes concentrations initiales, et si l'on considère la somme de lumière $S_{\infty i}$ obtenue à la $i^{\text{ème}}$ addition, on voit que ce maximum se déplace vers les fortes concentrations (fig. 5). Ce déplacement ne peut pas être attribué à un effet de dilution par des additions. On peut, en effet, calculer approximativement la concentration réelle en connaissant la concentration initiale C_0 de HCl et la solubilité σ_{NaCl} de NaCl dans l'eau. On a après la $i^{\text{ème}}$ addition

$$C_i = C_0 \frac{V}{V + iv(1 - \sigma_{\text{NaCl}})}.$$

On voit que la concentration optima trouvée pour l'émission ultraviolette est nettement différente de celle que des recherches antérieures ont donnée ⁽¹²⁾ pour la luminescence visible. Pour expliquer cet écart qui pouvait être dû à des concentrations optima différentes pour la luminescence visible et ultraviolette, j'ai effectué des expériences de la façon suivante : un diaphragme placé devant une plaque photographique est couvert sur la moitié de sa surface d'une lame de verre, sur l'autre moitié, d'une lame de quartz. On fait des précipitations devant

ce dispositif avec différentes concentrations de HCl. Plusieurs enregistrements sont faits sur une même plaque photographique qui peut être déplacée devant le diaphragme. On constate que le cliché présente un maximum de densité dans les deux régions pour une même concentration. Celle-ci, par contre, varie avec la manière dont les solutions sont mélangées et agitées ; une agitation énergique déplaçant la position de l'optimum vers les faibles concentrations.

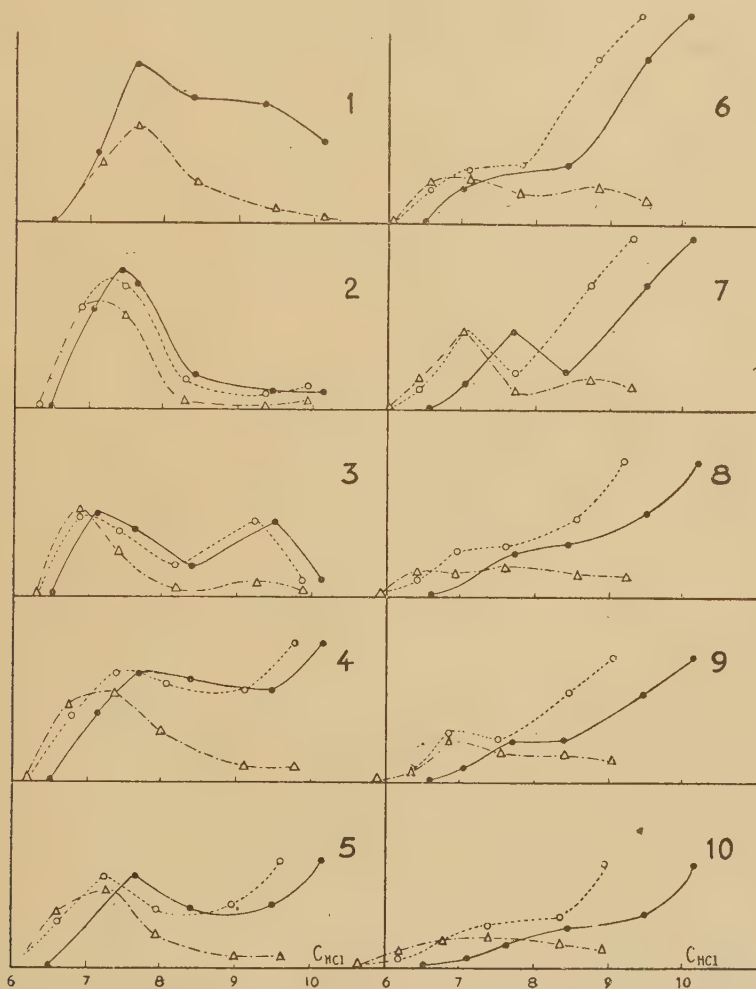


Fig. 5. — Effet de concentration dans les additions successives. Les courbes en traits-pleins correspondent aux mesures directes, celles en pointillé en tenant compte de la dilution. Les courbes en traits-points représentent le rendement d'émission par unité de masse précipitée.

7° Le rendement dans l'effet de concentration. — On peut également chercher une correspondance entre la somme de lumière émise et la quantité de

cristaux précipités. La mesure de cette dernière n'est pas commode mais elle est facilement calculable en connaissant la solubilité de NaCl dans une solution de HCl de concentration déterminée. Les tables de constantes ne donnent malheureusement ces valeurs de σ que pour quelques fortes concentrations. Pour compléter ces données, j'ai fait quelques mesures de la façon suivante : la solution de HCl, dont la densité est déterminée au picnomètre, est laissée pendant 48 heures en contact avec NaCl à 18°. On prélève 25 cm³ de cette solution et on évapore. Le résidu pesé donne la quantité dissoute. Les résultats suivants ont été obtenus :

TABLEAU IV

Densité HCl	1,120	1,140	1,153	1,163	1,174	1,193
C _{HCl} Mol/lit.	6,53	7,58	8,26	8,79	9,38	10,35
NaCl gr. : lit.	13,352	7,020	4,860	2,560	1,384	1,040
NaCl Mol/lit.	0,228	0,120	0,083	0,044	0,024	0,018

Remarquons qu'on n'a pas cherché à obtenir une grande précision qui, par rapport aux données de luminescence serait inutile. Les valeurs obtenues se raccordent d'une façon satisfaisante avec celles données par FRICKE et BRÜMMER ⁽²⁴⁾ pour de plus faibles concentrations.

Dans la figure 5 nous donnons la variation de la somme de lumière S_{∞} pour

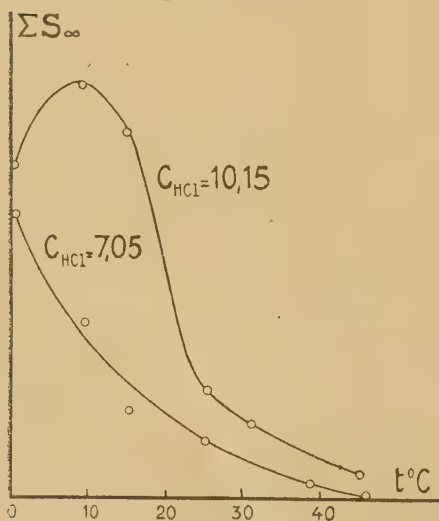


Fig. 6. — Influence de la température.

des additions successives en fonction de la concentration de HCl. Les courbes en traits-pleins correspondent aux S_{∞} données directement par les mesures en fonction de la concentration initiale. Les courbes en pointillé tiennent compte de la dilution, calculée à l'aide de la formule du paragraphe précédent. Enfin, les courbes en traits-points (-.-) représentent la variation du rendement, qui est le nombre de photons émis par molécule précipitée, calculé d'après la variation de solubilité. Les ordonnées sont en unités arbitraires.

8° Influence de la température. —

On a effectué les expériences des additions successives à différentes températures. Mais dès que la température dépasse 20°C, l'évaporation de HCl est considérable et peut fausser complètement les résultats. La variation de la solubilité avec la température n'est pas assez connue pour permettre d'évaluer le rendement d'émission. Le fait déjà

signalé que l'intensité de la luminescence décroît très rapidement quand la température s'élève, est cependant confirmé. Mais, comme le montre la figure 7, un optimum de température est également observé pour de fortes concentrations d'acide.

9° **Influence des actions extérieures.** — A) J'ai cherché si un champ électrique peut influencer la cristalloluminescence. Pour cela, la précipitation était effectuée entre deux électrodes, entre lesquelles on appliquait une différence de potentiel variant de 0 à 20 volts. Mais à cause de la forte conductibilité de la solution, l'intensité du courant croît très rapidement avec le voltage et cause des échauffements et des dégagements gazeux qui empêchent toute mesure précise. Pour les faibles valeurs de la tension, aucun effet notable n'est constaté.

B) J'ai également voulu étudier l'action d'une irradiation de lumière infrarouge. Un arc au charbon, enfermé dans une boîte n'ayant qu'une fenêtre, a servi comme source. Le faisceau diaphragmé, après avoir été débarrassé de la lumière visible et ultraviolette à l'aide d'un filtre, tombe latéralement sur le vase à précipité.

On observe ainsi un accroissement de la luminescence ultraviolette. Mais l'absorption de la solution dans l'infrarouge intervient fortement et les expériences ont été peu reproductibles. En plus, malgré les précautions prises, des faibles traces de lumière ultraviolette issues de l'arc peuvent tomber sur le compteur photoélectrique et empêchent son fonctionnement normal. A cause de ces inconvénients, le phénomène n'a pas pu être étudié avec plus de détails.

10° **Le spectre d'émission.** — On a déjà mentionné que le spectre de la cristalloluminescence de NaCl s'étend du visible jusqu'aux environs de 2.300 Å. Mais la faible intensité de la luminescence ne permet pas d'explorer le domaine entier.

WEISER ⁽¹²⁾ a étudié, à l'aide de filtres colorés, la région spectrale visible et il a constaté que le spectre est probablement continu et se limite du côté des grandes longueurs d'onde vers 4.500 Å.

LONGCHAMBON ⁽¹³⁾ en effectuant 1.500 précipitations devant un spectrographe, réussit à photographier la partie du spectre correspondant au domaine des plus fortes émissions. Il obtient ainsi un spectre continu entre 3.200 et 3.800 Å avec un maximum symétrique vers 3.400 Å. Les extrémités du spectre, à cause de la faible intensité d'émission et de la sensibilité insuffisante des plaques photographiques dans la région ultraviolette, n'ont pas pu être explorées par cette méthode.

C'est pour cette raison qu'il m'a paru intéressant d'étendre vers l'extrémité ultraviolette le domaine spectral étudié, en employant des compteurs photoélectriques à CuI qui sont hautement sensibles, comme on sait, entre 1.900 Å et 2.700 Å.

La méthode consiste à interposer entre le phénomène lumineux et le photocompteur, un monochromateur à optique de quartz (JOBIN et YVON) et à mc.

sur l'émission par intervalle de longueur d'onde. Ceci nécessite une émission d'intensité constante. Dans ce but, j'ai employé un montage à précipitation continue (fig. 7) qui, après un réglage empirique du débit, donne une luminescence assez intense et régulière pendant une quinzaine de minutes, au bout desquelles les cristaux précipités bouchent les ouvertures, ce qui altère le débit. Mais l'absorption du monochromateur est très forte,

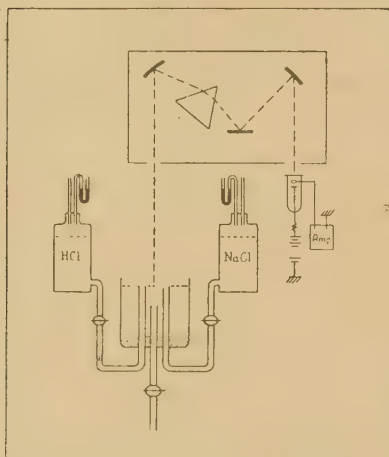


Fig. 7. — Montage pour l'étude spectrale de la cristalloluminescence.

et même si l'on ouvre complètement les fentes, ce qui correspond à une dispersion de 40 à 50 Å, les accroissements du nombre des décharges dans le cas le plus favorable ne dépassent pas une vingtaine d'unités. En effectuant un grand nombre d'expériences et en employant la méthode statistique, on peut cependant tirer parti de ces résultats, et on constate l'existence d'une bande d'émission qui commence vers 2.400 Å et s'étend vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à la limite de sensibilité du comptephotos. Une autre bande vers 2.100 Å est apparue aussi dans quelques cas, mais son existence ne peut pas être affirmée en toute rigueur.

Nous verrons ultérieurement (chap. V)

que la cristalloluminescence correspond à deux processus différents ; une fluorescence et une phosphorescence. Une méthode indirecte, qui sera décrite plus loin (p. 30) permet de montrer que les deux luminescences ont le même spectre d'émission.

En définitive, si l'on tient compte de l'ensemble des données spectrales, nous voyons que tous les domaines d'émission ont été explorés, sauf la région comprise entre 2.700 et 3.200 Å où la diminution de sensibilité de la plaque photographique et des photocompteurs permettent d'autant moins de faire ce raccord que l'intensité de l'émission est extrêmement faible. Mais il est peu vraisemblable qu'il y ait juste dans cette région une zone de discontinuité. S'il en est ainsi, on peut admettre que le spectre de la cristalloluminescence présente une large bande continue s'étendant de 2.400 à 4.500 Å avec un maximum situé vers 3.400 Å, la bande étant probablement symétrique.

On peut remarquer l'analogie de ce spectre avec celui des photoluminescences de NaCl, Tl⁽²⁵⁾ (voir p. 37) qui présente une bande spectrale d'émission allant de 2.600 à 4.300 Å avec maximum vers 2.900 Å.

11° Le rendement quantique. — La détermination du rendement quantique est évidemment impossible sans la connaissance exacte du spectre d'émission. On peut toutefois chercher un ordre de grandeur approximatif. Dans les meilleures conditions, on obtient approximativement 1.000 décharges pour $V = 5,0 \text{ cm}^3$, $v = 0,1 \text{ cm}^3$. Comme la solubilité de NaCl dans l'eau est de 5,4 Mol/lit., la dilu-

tion étant négligeable, la quantité de NaCl précipité est $5,4 \cdot 10^{-4}$ Mol, donc le rendement brut est

$$\rho = \frac{10^3}{5,4 \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-18}$$

décharges par molécule de NaCl précipité. En tenant compte de l'ouverture de la cellule par un simple calcul, on montre que seulement 10^{-3} partie de l'émission totale tombe sur la photocathode, à condition que l'émission soit uniformément répartie dans toutes les directions. La détermination de la sensibilité absolue des compteurs à CuI pour la longueur d'onde optimum (2.300 Å) donne dans les meilleures conditions 10^2 photons par décharge. Dans l'intervalle de 2.400 à 2.700 Å, on peut adopter une valeur moyenne de 10^3 photons par décharge, le rendement quantique mesuré est $\phi h\nu = 10^{-12}$ photons par molécule.

Mais ce résultat correspond seulement à l'intervalle de sensibilité du photocompteur. Or cet intervalle est certainement très petit par rapport à la bande spectrale émise. Pour donner un ordre de grandeur, on peut admettre que la bande spectrale de la cristalloluminescence a la même allure que celle de la photoluminescence de NaCl, Tl qui est bien déterminée (²⁵). Dans ce dernier cas, l'énergie émise dans l'intervalle de 2.600 à 2.700 Å est cent fois plus petite que l'énergie totale émise. Si l'on a accepté le même ordre de grandeur pour le rapport entre le nombre de photons émis dans le domaine de sensibilité du compteur et le nombre total des photons émis, on obtient finalement comme rendement quantique total 10^{-10} . Il faut donc précipiter en moyenne 10^{10} molécules de NaCl pour l'émission d'un photon.

Dans le tableau V, nous avons groupé les différentes réactions chimiluminescentes étudiées par des compteurs à photons suivant la grandeur des rendements radiochimiques correspondants.

TABLEAU V

Réaction	Référence	Rendement
$C_2O_4K_2 + 2Br$	4 b	10^{-15} à 10^{-16}
Oxydation du pyrogallate	4 b	10^{-14} à 10^{-15}
Oxydation de l'hydrosulfite	4 b	10^{-14} à 10^{-15}
Effet Reboul	4 e	10^{-14} à 10^{-16}
Hydratation du sulfate de quinine	4 d	10^{-13} à 10^{-14}
Oxydation anodique de l'aluminium	4 f	10^{-12} à 10^{-15}
Thermolyse des azotures alcalins	4 a	10^{-10} à 10^{-11}
Electrolyse des azotures alcalins	4 g	10^{-10} à 10^{-11}
Cristalloluminescence de NaCl	—	10^{-10}

CHAPITRE V

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA CRISTALLOLUMINESCENCE

Les mesures faites sur la quantité de lumière totale émise pendant la luminescence, donnent des résultats précieux mais insuffisants pour conduire à une théorie complète du phénomène. L'étude cinétique que permet l'observation par des compteurs à photons va nous fournir des données supplémentaires.

1° Correspondance entre la précipitation et la cristalloluminescence. — Nous avons vu qu'il est impossible d'éliminer la diffusion des liquides dans les expériences de cristalloluminescence. Par suite, on peut se demander si les courbes cinétiques expérimentales ont un sens physique. Pour cela je me suis efforcé d'obtenir une cinétique de la précipitation même. Par suite de la rapidité de celle-ci, les méthodes chimiques ou électrochimiques ne pouvaient pas être utilisées. J'ai essayé de faire appel à une méthode optique basée sur l'absorption du milieu précipité : une cellule photoélectrique à couche d'arrêt est éclairée par un faisceau parallèle qui traverse la cuve à précipité. Le courant photoélectrique est mesuré à l'aide d'un galvanomètre de faible période ou d'un oscillographe électromagnétique. La résistance du circuit de la cellule étant petite, l'intensité de la lumière incidente, quand elle n'est pas trop forte, est proportionnelle au courant induit, donc au déplacement du spot. Ce dernier peut être enregistré automatiquement en fonction du temps en déroulant devant une fente une pellicule cinématographique. Un spot fixe, mais caché périodiquement par un métronome toutes les secondes, permet d'enregistrer le temps. Une difficulté technique était l'hétérogénéité du précipité. Comme toute agitation extérieure aurait changé la vitesse de précipitation, on réduit cet inconvénient en employant un vase de précipitation de faible section (15 mm.). L'expérience montre que l'opacité est la même que le précipité soit en suspension ou déposée au fond du vase, à condition que le faisceau de lumière soit bien parallèle. D'après la loi d'absorption des

milieux troubles ⁽²⁶⁾, on pouvait s'attendre à avoir $I = I_0 \left(1 - e^{-\frac{B}{M^2}}\right)$ où M est la quantité de précipité. En réalité, j'ai constaté que dans le cas particulier de NaCl précipité, l'opacité est mieux représentée par une formule de la forme :

$$I = I_0(a + b \cdot e^{-kM}).$$

On doit avoir $a + b = 1$, j'ai trouvé $a = 0,12$ et $b = 0,88$ avec $k = 0,23$ par molécule-gramme. Considérons un cas où on a $V = 5,0 \text{ cm}^3$; $v = 0,2 \text{ cm}^3$. La déviation correspondante du spot est de trente divisions et la précision de la mesure correspond à moins d'une division. On peut ainsi calculer que l'erreur possible en mesurant la masse de précipité par l'opacité est, dans ce cas 1/5 de M

($M = 0,06$ gr.). Malgré sa faible précision, l'emploi de cette méthode conduit à une conclusion très intéressante. En effet, l'expérience montre qu'au moins dans les cas de fortes concentrations d'acide, la précipitation est pratiquement terminée (c'est-à-dire au moins $4/5$ de la masse totale précipitée) au bout de deux à trois secondes, donc avant même que la luminescence apparaisse.

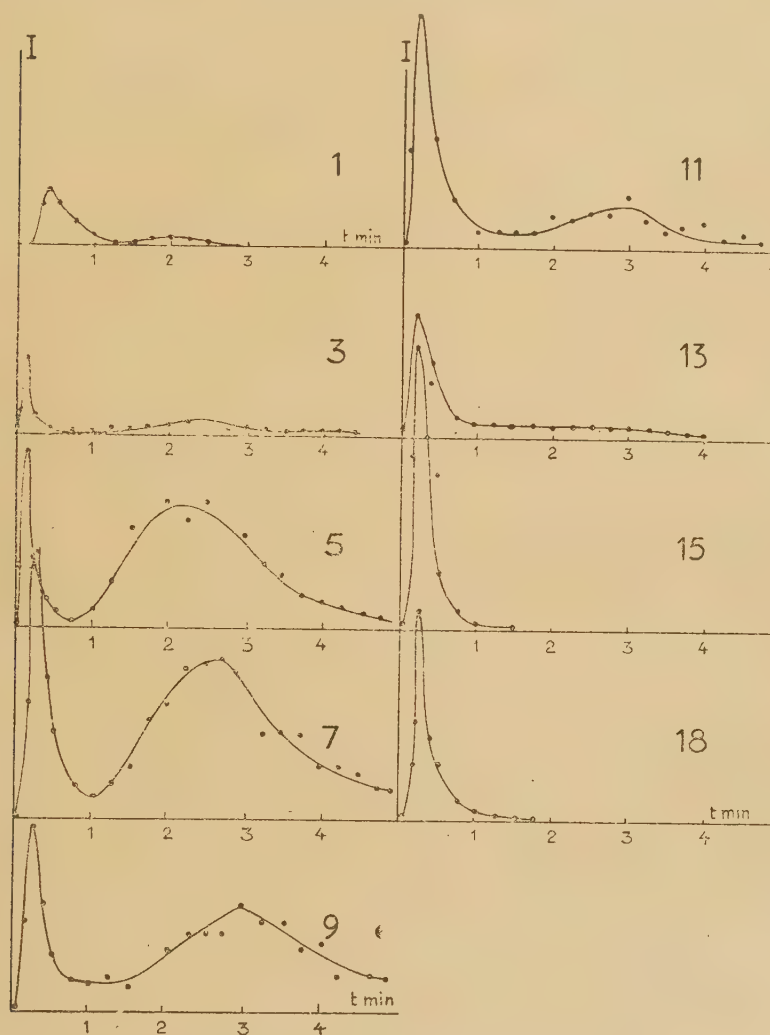


Fig. 8. — Variation des courbes cinétiques dans les additions successives.
Les chiffres indiquent l'ordre des additions.

2° **Les courbes cinétiques.** — Nous avons vu que les courbes représentant la somme de lumière émise à chaque instant, ont l'allure de courbes en S. Les valeurs caractéristiques de ces courbes sont la valeur limite S_{∞} (étudiée dans le

chapitre précédent) la pente au point d'inflexion, la période d'induction et la courbure vers la saturation qui correspond au déclin de la luminescence. Mais pour que ces valeurs aient une vraie signification physique, il est nécessaire d'éviter le plus possible l'influence de la manière dont les solutions sont mélangées, c'est-à-dire l'effet de la diffusion. Pour cela, il faut diminuer la quantité de précipité, donc ν . La luminescence ainsi obtenue diminue alors forcément et il faut utiliser des compteurs à photons exceptionnellement sensibles. On constate, dans ces conditions, que la courbe en S se déforme, et présente une légère bosse dans sa première partie. En analysant avec plus de détails, grâce à l'utilisation de compteurs très sensibles et sans inertie, j'ai réussi à montrer qu'il s'agit en réalité de deux phénomènes distincts. En effet, si l'on trace la variation non pas de $S(t)$ mais de $I(t) = \frac{dS}{dt}$ en fonction du temps, il apparaît deux maximum nettement séparés (fig. 8). Nous désignerons les valeurs concernant le premier maximum par l'indice f , et le deuxième par l'indice p (ceci pour rappeler les mots fluorescence et phosphorescence). Les valeurs caractéristiques seront ainsi les intensités maximum I_f et I_p ; les sommes de lumière S_f et S_p ; l'intervalle de temps séparant les deux maximum (I_f et I_p) Δt_{fp} et enfin les constantes τ_f et τ_p de décroissances dans les deux cas, les parties ascendantes des courbes n'étant que très mal déterminées. Plusieurs difficultés apparaissent pour les mesures quantitatives de ces grandeurs. Ainsi I_f et I_p nécessitent des mesures faites dans un intervalle de temps très court. Or, on a vu parmi les propriétés des compteurs à photons qu'il est déjà risqué de prendre des mesures dans un intervalle de temps de 15 secondes, *a fortiori* pour des valeurs plus petites, lorsque le manque de précision augmente fortement. Toutefois, j'ai été forcé d'utiliser pour les mesures de I_f des valeurs pour 5 secondes prises comme extrême limite car les valeurs prises pour 15 secondes en diffèrent très fortement, quelquefois de plus de 100 %. Par contre, pour la mesure de I_p un intervalle de temps de 15 secondes est suffisant.

Les difficultés pour les mesures de S_f et S_p sont dues à ce fait que même pour des faibles valeurs de ν (par exemple $0,1 \text{ cm}^3$) les deux maximum chevauchent. Il est donc nécessaire d'extrapoler la décroissance pour le premier maximum F , jusqu'à zéro, puis intégrer la courbe $I = \frac{dS}{dt}$ ainsi obtenue, ce qui donne S_f et par différence $S_\infty - S_f = S_p$. Cette extrapolation semble être légitime à cause de la rapidité de la décroissance dans tous les cas. La détermination de Δt_{fp} est fort peu précise car I_p est un maximum peu aigu et une erreur de 30 secondes est encore possible.

3° Durée d'émission. — Il est évident que la durée de la luminescence est d'autant plus longue que les quantités mélangées sont plus grandes. Ceci à cause de la diffusion qui ralentit la mixtion. Par contre, une agitation abrège fortement la durée de la luminescence comme on a pu voir sur la figure 1. Le temps nécessaire pour l'émission de 95 % de la somme de lumière totale passe de 90 à 20 secondes quand l'agitation augmente de 0 à 1.000 tours-minute (l'évaluation

de la durée totale de l'émission d'après les courbes cinétiques est incertaine à cause de la décroissance exponentielle. Pour cette raison, on a préféré considérer les valeurs de $t_{95\%}$.

Mais la diffusion n'est pas le seul facteur qui intervienne. Ainsi, dans des conditions identiques donc à diffusion égale, l'influence des cristaux présents est considérable. Dans les expériences des additions successives, la durée d'émission est fort variable. Pour les premières additions correspondant à des faibles intensités, la détermination est mauvaise, mais la durée ne semble cependant pas différer de celle correspondant aux additions avec émission maximum. Par contre, vers la deuxième partie de la courbe $S(i)$, la durée diminue très fortement et passe par exemple de la valeur de 6 minutes à 50 secondes, ceci à cause de la diminution du deuxième maximum P (fig. 8). La température influence également la durée de la luminescence. Ainsi par exemple, dans des conditions identiques, la valeur de $t_{95\%}$ diminue de 330 secondes à 20°C jusqu'à 75 secondes à 34°C.

4° La période d'inertie de l'émission. — Au cours des premières expériences effectuées, j'ai constaté une période d'induction relativement très élevée. Ceci en utilisant des quantités v assez grandes (0,5 cm³). Mais si l'on emploie des volumes v plus petits (0,1 cm³) on sait que la première addition ne donne lieu qu'à une très faible luminescence dont la période d'induction n'est pas mesurable. Par contre, pour les additions qui suivent, la période d'induction est très courte, de l'ordre de 5 secondes. Pour des faibles concentrations d'acide, une légère augmentation est constatée, parallèlement à une vitesse de précipitation visiblement plus faible. Mais dès que les quantités ajoutées v deviennent notables, la période d'induction peut devenir beaucoup plus longue, quelquefois elle peut même atteindre 40 secondes. On sait que pour la luminescence visible les mêmes valeurs sont observées.

5° Les maximum d'émission. — Nous avons vu qu'au cours de la luminescence, il existe deux instants correspondant à des intensités d'émission maximum. Le premier se trouve dès le début de la luminescence, entre 10 et 20 secondes après l'addition des réactifs, tandis que l'autre, maximum large, n'apparaît que deux minutes plus tard. Le rapport I_p/I_f est toujours plus petit que l'unité dans les expériences où la distinction est possible et il n'atteint que rarement la valeur maximum observée : 0,7. Par contre, les sommes de lumière totale S_f et S_p sont très variables et S_p peut dépasser plusieurs fois S_f . On observe que le rapport S_p/S_f est plus grand pour des faibles concentrations de HCl. Mais dans les additions successives, dès que la quantité de cristaux en présence est grande (effet négatif) l'émission P diminue de plus en plus jusqu'à disparaître tandis que l'émission F reste encore notable.

Sous l'influence de la température, les maximum I sont plus faibles quand la température est basse. Dans les tableaux VI, VII et VIII, on reproduit à titre d'exemple les caractéristiques mesurées d'après trois séries d'expériences, effectuées toutes conditions identiques, sauf la concentration initiale de la solution HCl qui était variable.

TABLEAU VI

$V = 5,0 \text{ cm}^3$; $v = 0,1 \text{ cm}^3$; épaisseur de $\text{HCl} = 3 \text{ m/m}$; $t^0 = 18^\circ\text{C}$; $\Delta t_i = 8 \text{ min}$.

N° addition	1	3	5	7	9	11	13	15
C_{HCl} Mol.....	10,15	9,85	9,57	9,31	9,05	8,82	8,59	8,38
S_∞ en décharge	47	62	586	930	630	310	133	163
t_0 sec.....	10	5	< 5	> 5	> 5	< 10	< 10	< 10
$t_{95\%}$ sec.....	360	240	255	315	300	250	210	60
Δt_{fp} sec.....	90	135	126	138	165	165	—	—
S_f	41	25	61	168	125	153	86	163
S_p	6	37	525	760	505	156	47	0
I_f décharge /sec.....	1,8	2,9	6,2	9,3	6,7	8,4	4,4	8,3
I_p décharge /sec.....	0,2	0,5	4,3	5,3	3,6	1,7	3,3	0
S_p/S_f	0,15	1,5	9,0	4,6	4,0	1,0	0,5	0,00
I_p/I_f	0,11	0,19	0,72	0,59	0,54	0,20	0,08	0,00
ζ_p sec.....	—	—	57	81	72	—	—	—

TABLEAU VII

N° addition	1	2	3	4	5	6	7	9
C_{HCl} Mol.....	8,42	8,30	8,17	8,05	7,94	7,83	7,72	7,52
S_∞ décharge.....	63	172	134	542	312	281	184	200
t_0 sec.....	> 5	> 5	> 5	> 5	5	< 5	5	> 5
$t_{95\%}$ sec.....	180	210	180	225	240	270	300	150
Δt_{fp} sec.....	(105)	108	100	127	127	135	118	112
S_f décharge	46	16	61	178	140	136	137	190
S_p décharge	17	146	73	364	172	145	47	20
I_f décharge /sec.....	5	1,5	5,4	10,2	7,9	6,7	5,4	7,0
I_p décharge /sec.....	0,2	1,9	0,7	3,2	1,7	1,3	0,5	0,5
S_p/S_f	0,4	10,0	1,2	2,0	1,2	1,1	0,3	0,1
I_p/I_f	0,04	1,22	0,14	0,31	0,21	0,19	0,09	0,07
ζ_p sec.....	—	29	—	27	31	—	—	—

TABLEAU VIII

N° addition	1	2	3	4	5	6	7	9
C _{HCl} Mol	7,06	6,95	6,85	6,75	6,66	6,56	6,48	6,3
S _∞ décharge	36	533	417	357	232	185	126	48
t ₀ sec	> 15	> 5	5	> 5	> 5	> 5	< 10	< 10
t _{95%} sec.....	300	240	300	165	180	160	120	40
Δt _f sec	180	90	70	100	115	115	—	—
S _f décharge	23	120	~ 205	207	~ 156	176	126	48
S _p décharge	13	413	~ 212	150	~ 76	9	—	—
I _f décharge/sec	0,4	5,9	8,0	8,4	5,4	8,7	5,6	4,4
I _p décharge/sec	0,3	3,6	2,1	1,6	0,5	0,6	0	0
S _p /S _f	0,6	3,4	1,0	0,7	0,5	0,05	0	0
I _p /I _f	0,66	0,61	0,27	0,19	0,10	0,05	0	0
τ _p sec.....	—	50	52	37	—	—	—	—

6° Le déclin de luminescence. — Les figures 10 montrent qu'on peut nettement distinguer les déclin des luminescences F et P. Mais pour F, d'une part, la fin de la courbe est cachée par la phosphorescence, d'autre part la rapidité de décroissance est si grande que l'inertie du compteur photo-électrique peut masquer la véritable loi de déclin, qui doit être très rapide. On peut se demander également si la vitesse de précipitation par suite des phénomènes de diffusion, est complètement négligeable dans ce domaine.

Ces objections ne sont plus valables pour la décroissance de la phosphorescence P. Si l'on trace la courbe Log I en fonction du temps, on constate que celle-ci donne avec une bonne précision une droite de pente $\alpha = \frac{1}{\tau_p}$ (fig. 9). Ainsi, le déclin

de la phosphorescence peut être représenté par la formule :

$$I_p = I_{p\max} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_p}}.$$

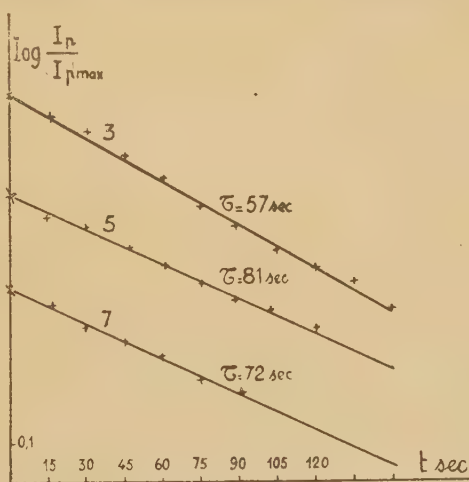


Fig. 9. — Vérification de la loi exponentielle du déclin de luminescence P.

Les valeurs de τ_p varient de 25 à 100 secondes. Je n'ai pas réussi à trouver une relation entre les variations de τ_p et les différents facteurs expérimentaux (*).

7° Spectres d'émission des deux processus. — Pour rechercher si les deux processus d'émission de luminescence ont le même spectre, j'ai employé une méthode indirecte.

Entre le vase à précipité et le compteur à photons, on interpose une cuve d'absorption à face de quartz, remplie d'une solution dont le coefficient d'extinction présente de grandes variations en fonction de la longueur d'onde dans la région étudiée. J'ai utilisé une solution de NaCl. Les sommes de lumière relatives aux deux processus sont respectivement représentées par S_f et S_p , mesurées sans cuve d'absorption et par S'_f et S'_p avec cette cuve. Si les rapports S_f/S'_f et S_p/S'_p sont égaux, les deux émissions sont affaiblies dans le même rapport, donc leurs spectres doivent être identiques. C'est bien ce que montre l'expérience.

(*) Dans une note préliminaire (20) j'avais signalé que τ_p peut prendre des valeurs encore plus petites jusqu'à 10 sec. Ceci n'est pas exact, mais à ce moment-là je n'avais pas encore fait la distinction entre les luminescences F et P et pour des expériences où P n'intervenant pas la valeur de τ_p a été confondue avec la valeur apparente de τ_f .

CHAPITRE VI

THÉORIE DE LA CRISTALLOLUMINESCENCE

1° **Anciennes théories.** — On a déjà mentionné que la plupart des chercheurs ont attribué la cause de la cristalloluminescence à une excitation mécanique, analogue à celle de la triboluminescence. Si cette hypothèse était déjà très difficilement conciliable avec certains faits expérimentaux relatifs à la luminescence visible, elle est totalement incompatible avec les résultats de l'étude de la luminescence ultraviolette.

Nous allons montrer en premier lieu que presque tous les faits expérimentaux qui ont été exposés plus haut s'opposent à une explication basée sur la triboluminescence. Considérons en effet l'existence d'une sursaturation optimale, résultant des effets de concentration, de température, etc. Dans le cas d'une excitation mécanique, le rendement de luminescence devrait alors être d'autant plus grand que la vitesse de précipitation, donc la sursaturation serait elle-même plus grande. C'est le contraire qui a été observé.

Une agitation mécanique, qui augmente la vitesse de précipitation par suppression des fluctuations locales de concentration, devrait augmenter également la triboluminescence. De plus, l'agitation favorisant également les rencontres et les frottements des cristaux, on devrait s'attendre à un nouvel accroissement de triboluminescence. C'est justement l'inverse qui se produit, puisqu'on observe une diminution ou même l'extinction de la luminescence.

La présence des cristaux devrait aussi en augmentant la probabilité de rencontre, favoriser la triboluminescence. L'effet négatif et surtout l'influence de l'âge des cristaux dans l'effet positif, ne peuvent donc pas être expliqués par cette hypothèse.

Par ailleurs, le spectre de la cristalloluminescence est différent de celui de la triboluminescence du même sel ⁽¹³⁾. Celui-ci présente presque toujours les raies d'excitation du milieu environnant les cristaux (spectre d'azote) et correspond à une luminescence de brève durée, incompatible avec les maximum P.

Cet ensemble de faits expérimentaux nous oblige à rejeter toutes les théories basées sur une excitation mécanique. Les explications de BANDROWSKI et celles de WEISER sont trop simples et en contradiction avec les conceptions actuelles de la précipitation et de la croissance des cristaux pour pouvoir expliquer nos résultats.

RABINERSON et ses collaborateurs ⁽¹⁴⁾ ont signalé des émissions ultraviolettes accompagnant certaines précipitations et coagulations ; nous n'avons pas pu reproduire ces résultats, néanmoins je dois mentionner que les considérations

qu'ils développent, bien que très vagues, sont en accord au moins en principe, avec la théorie proposée ci-dessous.

2° Recherche d'une base théorique. — Une théorie complète de la cristalloluminescence doit nécessairement se diviser en deux parties : a) processus d'excitation ; b) processus d'émission.

L'excitation de la lumière ultraviolette observée (2.400 Å) nécessite la mise en jeu d'une énergie de plus de 120 calories par molécule-gramme. L'énergie réticulaire du cristal de NaCl est de 183 kcal., donc largement suffisante. Mais on sait que la dissolution de NaCl n'absorbe que 3 kcal., à cause de la chaleur d'hydratation des ions et on a :

$$-U + H = -Q = -3k \text{ cal.}$$

où U est l'énergie réticulaire, H la chaleur d'hydratation totale des deux ions. Inversement la précipitation ne doit dégager, en première approximation, que la quantité de chaleur $Q = U - H$ (sans tenir compte de la dilution de HCl). Or la lumière émise n'intervient pas sur le processus de précipitation, une action de la lumière sur la croissance des cristaux n'a pas été signalée à ma connaissance. Par conséquent, si le rendement quantique global était voisin de l'unité (1 photon par molécule précipitée) la précipitation devrait s'accompagner d'un dégagement de chaleur considérable et de l'ordre des chaleurs de combustion. Ceci prouve, en accord avec le rendement expérimental, que le processus d'excitation de lumière n'est qu'extrêmement rare pendant la précipitation et ne correspond qu'à un « accident ».

La formation et la croissance d'un cristal sont des phénomènes très compliqués qui, d'après les théories les plus récentes (VOLMER, KOSSEL, STRANSKI (27, 28) peuvent être schématisés de la façon suivante :

L'acte primaire est la formation d'un germe. La plupart des auteurs distinguent plusieurs sortes de germes : les germes à 3 dimensions (désignés simplement par le mot de germe), les germes à 2 ou à 1 dimensions. Ce dernier est une rangée monomoléculaire qui en deux dimensions n'a que la grandeur de l'ion. La nature et le processus de formation de germes, par manque d'expérience directe, reste très vague, et seuls les calculs théoriques et l'imagination permettent d'en donner une image.

Bien que la définition des germes soit délicate, il nous semble nécessaire d'apporter quelques précisions. Il est certain que le germe considéré comme l'état primaire du cristal ne doit pas être confondu avec un cristal très petit souvent appelé germe par les cristallographes (par exemple, germe pour provoquer une cristallisation après sursaturation). La définition du germe peut être faite d'après la formule de THOMSON. Pour qu'un germe puisse exister, il faut que son potentiel thermodynamique soit au plus égal à celui du milieu environnant. Ainsi pour

une gouttelette de la phase II entourée par la phase I, on a $(\mu_r - \mu_\infty)_{II} = \frac{2\sigma}{r} v_{II}$

où μ_r et μ_∞ signifient les potentiels thermodynamiques respectivement d'une particule de rayon r et dans la phase II pure, v_{II} le volume moléculaire dans

cette phase et σ l'énergie libre superficielle spécifique. Pour que le germe existe, il faut que $\mu_{rII} = \mu_r$. L'extension de cette définition pour un germe cristallin est plus compliquée à cause de l'anisotropie cristalline. Sur les grandeurs effectives d'un germe, nous ne savons pas grand'chose, mais il est certainement beaucoup plus grand qu'une maille élémentaire et certains auteurs considèrent qu'il s'agit de 10^8 molécules. La formation de germe est une question encore plus délicate et il est probable qu'elle est due à une probabilité d'agglomération avec commencement d'organisation occasionné par des fluctuations de concentration sous l'influence des diverses forces mises en jeu (thermiques, électriques, de VAN DER WAALS, etc.).

Quoi qu'il en soit, le germe à 3 dimensions est la première manifestation du cristal. Son développement se fait par la formation de germe à 2 dimensions qui n'est autre chose qu'un fragment de plan réticulaire, qui doit satisfaire aux mêmes conditions que le germe à 3 dimensions. Enfin, un plan réticulaire incomplet se développe par la formation d'un germe à 1 dimension qui est une rangée d'ions. Là croissance de ce dernier peut finalement se faire par simple dépôt d'ion (fig. 10, place 2, position appelée : place de croissance normale en $1/2$ cristal, car elle correspond à une libération d'énergie égale à la moitié de l'énergie réticulaire). Nous ne considérons ici que le cas particulier d'un cube de face 100. Cette façon de voir la croissance d'un cristal est prouvée expérimentalement par les travaux de MARCELIN.

On sait que l'énergie réticulaire d'un cristal (ionique) peut être calculée soit par le cycle de BORN et HABER, soit par la théorie réticulaire de BORN. D'après cette dernière les deux ions constituant le cristal (type NaCl) sont d'une part, attirés par des forces électrostatiques coulombiennes $\frac{Z^2 e^2}{r^2}$, d'autre part soumis à des

forces répulsives de la forme $\frac{\alpha}{r^n}$ où n est compris entre 9 et 10. Pour calculer l'énergie d'un ion à l'intérieur du cristal, il faut faire la sommation des forces dues à tous les autres ions du réseau, ce qui introduit la constante de MADDE-LUNG, A. Finalement, en tenant compte de l'équilibre, on obtient la formule de l'énergie réticulaire :

$$U = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{Z^2 e^2}{r} \cdot AN$$

où $n \simeq 9$, Z est la valence des ions et N le nombre d'Avogadro. Pour un réseau du type NaCl $A = 1,763$. L'énergie réticulaire ainsi calculée pour NaCl est de 184 kcal., tandis que par le cycle on obtient 183 kcal.

Si au lieu de faire la sommation des forces par rapport à tous les ions du réseau, on ne considère que les ions d'une rangée (Φ') ou d'un plan réticulaire (Φ'') ou la surface d'un cristal accolé (Φ''') (fig. 10) on peut calculer l'énergie libérée par le dépôt d'un ion sur un endroit quelconque d'un fragment de cristal. Ces valeurs ont été calculées numériquement par KOSSEL et STRANSKI⁽²⁸⁾, ce dernier a tenu compte aussi de la sommation des forces répulsives. Ces valeurs seront utilisées plus loin.

Envisageons alors successivement les diverses phases d'une précipitation et la possibilité d'une excitation de luminescence.

a) *Formation de germe.* — Ce processus n'a guère été étudié expérimentalement. Les considérations théoriques montrent que si la formation d'un germe nécessite une énergie d'activation considérable, la quantité d'énergie libérée peut être de l'ordre de grandeur de l'énergie réticulaire. Mais on sait que la fréquence de formation de germes à 3 dimensions, c'est-à-dire le nombre de petits cristaux précipités augmente avec la sursaturation. Les observations sur la luminescence visible montrent au contraire qu'elle est d'autant plus forte que les cristaux sont grands, cas où le nombre des germes à 3 dimensions est plus petit. En outre, nous savons que le rendement de luminescence (ultraviolette et visible) passe par un optimum en fonction de la concentration.

L'existence d'un retard entre l'apparition des cristaux et le commencement de la luminescence est également en contradiction avec cette hypothèse. L'effet positif des cristaux présents, défavorable à la formation des germes à 3 dimensions n'est pas explicable non plus.

b) *Croissance des cristaux.* — D'après les considérations théoriques, la croissance des cristaux doit se développer par la formation des germes à 1 ou 2 dimensions.

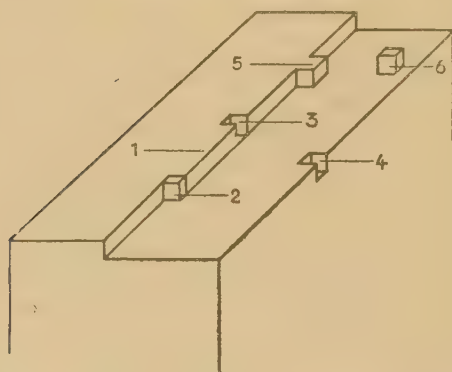


Fig. 10. — Représentation schématique de la croissance et de l'excitation d'un cristal.

1° Rangée. 2° Place de croissance normale en $1/2$ cristal $\Phi' + \Phi'' + \Phi'''$. 3° Rencontre des germes. Excitation F. 4° Excitation P. 5° $\Phi'' + \Phi'''$. 6° Φ''' .

Remarquons tout de suite que ce processus est trop fréquent au cours de la précipitation pour qu'il puisse satisfaire le bilan énergétique imposé. La croissance normale des cristaux, c'est-à-dire le développement des germes à 1 dimension, ne libère que la moitié de l'énergie réticulaire, diminuée du travail de déshydratation des ions. Dans tous ces cas, le rendement quantique devrait être voisin de l'unité, d'où incompatibilité théorique et expérimentale.

L'ensemble de ces considérations m'a amené à formuler les hypothèses suivantes :

Au cours de la croissance des cristaux précipités, il peut arriver accidentellement que lors du développement d'un germe à 1 dimension ou rangée, un

autre germe de même nature se forme sur la même lisière et il se développe dans le sens inverse du premier. La rencontre de ces deux rangées ou plutôt le dernier ion déposé dans le trou f formé est schématisé par la place 3 de la figure 10. D'après les calculs de STRANSKI (28, voir p. 33) ce dépôt correspond à une variation de l'énergie de $1,4375 \frac{e^2}{r}$ qui pour NaCl sera de 169,5 kcalories par molécule-

gramme. En diminuant cette quantité du travail de déshydratation, on obtient l'énergie disponible à l'excitation. Si la rangée ainsi considérée est la dernière du plan réticulaire en croissance, donc se trouve sur une arête, l'énergie libérée sera de $1,464 \frac{e^2}{r}$, soit 173 kcal. pour NaCl (place 4, fig. 10).-

Les données énergétiques de ces différents processus possibles lors de la naissance du cristal étant ainsi déterminées, admettons que la rencontre de deux germes à 1 dimension donne lieu à l'excitation de la luminescence F, tandis que si cette rencontre se fait sur une arête d'un cristal, elle correspond à l'excitation de la luminescence P. Ce double point de vue va être discuté au cours des paragraphes suivants.

3° Rencontre des germes à 1 dimension. — On peut admettre que la croissance d'un cristal se fait d'abord par la formation d'un germe à deux dimensions sur un plan réticulaire complet, puis ce germe se développe par rangée, donc par la formation de germe à 1 dimension. La croissance de ce dernier doit se faire très rapidement.

Considérons une surface d'un cristal ayant un plan réticulaire complet sur lequel un germe à deux dimensions se développe et présente une lisière de longueur l . La probabilité de formation d'un germe à 1 dimension sur cette lisière dans le temps dt est $w \cdot l$, où w est la probabilité de formation de germe par unité de longueur, qui pour une substance donnée ne dépend que de la sursaturation locale. Soit v la probabilité de croissance d'un tel germe (croissance en 1/2 cristal, place 2, fig. 10). La probabilité pour qu'il se forme dans le temps dt deux germes sur la même lisière est évidemment $w^2 \cdot l^2$. Mais il n'est pas nécessaire que les deux germes se forment en même temps. Si le premier se forme à l'instant $t = 0$, puis se développe, à l'instant t il aura une longueur x , la probabilité étant $v^t \cdot w \cdot l$. Il reste donc une longueur $l - x$ disponible pour la formation d'un deuxième germe, avec la probabilité de $w (l - x)$. Ainsi la probabilité totale cherchée sera, après intégration :

$$P = w^2 l^2 \left(1 + \frac{1 - v^l}{l \cdot \text{Log } v} \right).$$

On peut admettre que la probabilité de croissance normale est de $w \cdot l$ donc le rapport des deux probabilités va donner le rendement des rencontres des germes à 1 dimension. Mais si nous avons n lisières disponibles, nous devons remplacer wl par $\frac{wl}{n}$ et la relation finale sera de la forme :

$$R = \frac{w \cdot l}{n} \left(1 + \frac{1 - v^l}{l \cdot \text{Log } v} \right).$$

L'étude de cette fonction R montre qu'elle croît indéfiniment avec l et décroît quand n croît. Les valeurs limites de w et de v sont 0 et 1, car ce sont des probabilités et non des vitesses. Quand v croît de 0 à 1, R décroît de wl à zéro. On peut admettre, en première approximation, que les probabilités w et v sont

proportionnelles à la sursaturation $s = c - c_0$, alors $w = g \cdot s$ et $v = a \cdot s$ avec g et a constantes telles que $g \leq a$. On a alors :

$$R = \frac{g \cdot s \cdot l}{n} \left(1 + \frac{1 - (as)^l}{l \log(as)} \right).$$

La fonction $R(s)$ est égale à zéro pour $as = 0$ ou 1 et présente un maximum. Nous voyons donc que pour des cristaux de longueurs égales, la fréquence de rencontre de deux germes à 1 dimension présente un maximum pour une sursaturation optima.

En réalité, le phénomène est plus compliqué. D'une part, les longueurs des lisières ne sont pas égales ; d'autre part, lors de la formation d'un germe, il y a une diminution de sursaturation dans le milieu entourant le germe, et cette diminution cause un ralentissement de croissance qui est justement favorable à la formation d'un autre germe sur la même lisière, mais suffisamment loin pour que la sursaturation locale n'y soit pas perturbée.

Toute cause qui tend à diminuer cet appauvrissement doit donc être défavorable à l'émission (agitation) tandis qu'une diminution du coefficient de diffusion (viscosité) doit augmenter la probabilité d'excitation.

Jusqu'à présent, nous nous sommes occupés seulement de la croissance des cristaux déjà existants. Or, en l'absence de cristaux (ou même en leur présence), une grande partie de la matière en sursaturation sert à la formation des germes à 3 dimensions, puis à leur croissance. D'après une formule de K. NEUMANN et de VOLMER ⁽²⁷⁾ le volume moyen des cristaux précipités en l'absence préalable de cristaux est donné par :

$$\tilde{V} = K_1 e^{\left(\frac{K_2}{\log \frac{c_0}{c_s}} \right)^{6/5}}$$

où c_0 est la concentration initiale et c_s la concentration de sursaturation, K_1 et K_2 des constantes. Nous avons alors pour la longueur moyenne des arêtes :

$$\tilde{l} = \sqrt[3]{\tilde{V}} = K_1' e^{\left(\frac{K_2}{\log \frac{c_0}{c_s}} \right)^{2/5}}$$

Par conséquent la longueur moyenne des arêtes décroît quand la sursaturation croît. Or, on a vu que la probabilité d'excitation augmente avec l , il s'en suit une nouvelle cause de l'existence d'un optimum de sursaturation. Cet effet est diminué quand il existe déjà avant la précipitation des cristaux pouvant servir de support à des germes à 1 ou 2 dimensions. Mais, dans ce cas, la sursaturation locale est d'autant plus faible que le nombre n des surfaces en croissance est grand, d'où une diminution de probabilité d'excitation. Cette diminution est d'autant plus forte que la sursaturation moyenne est plus faible.

Ces quelques dernières remarques montrent la grande complexité du phénomène d'ensemble et on comprend qu'une formule mathématique qui tiendrait compte de toutes ces circonstances serait tellement compliquée que l'application

en serait impossible. D'ailleurs, chaque cause introduit plusieurs nouvelles constantes et la confrontation d'une telle formule contenant une bonne douzaine de constantes avec les résultats expérimentaux, est toujours possible, mais dépourvue de valeur.

4° **Le mécanisme de l'émission.** — Ayant montré que la rencontre de deux germes à 1 dimension peut rendre compte de la valeur élevée de l'énergie d'excitation exigée par l'émission ultraviolette, il nous reste à préciser quel est le mécanisme de cette excitation et de l'émission correspondante.

POHL et ses collaborateurs ⁽²⁹⁾ ont fait une étude très détaillée de la photoluminescence des halogénures alcalins sensibilisés. On sait que les cristaux purs ne présentent ni phosphorescence, ni fluorescence. Par contre, on peut les rendre photoluminescents par addition d'un phosphorogène comme TiCl_3 , CuCl_2 , PbCl_2 ou par irradiation avec des rayons X ou des rayons γ . Dans le cas de sensibilisation de NaCl par Ti on a trouvé ⁽³⁰⁾ qu'il existe deux bandes d'excitation, l'une à 1.990 Å, l'autre à 2.540 Å, qui provoquent une émission dont le spectre est constitué par deux bandes continues, la première s'étendant de 2.600 à 4.000 Å avec maximum à 2.990 Å, et la deuxième très faible, dans le spectre visible vers 4.700 Å. Ce spectre est approximativement le même pour les autres chlorures alcalins mais il se déplace successivement vers les grandes longueurs d'onde quand on passe de Cl à Br et à I. La seconde bande d'excitation (2.540 Å) correspond à une luminescence de courte durée que nous allons appeler pour la commodité, fluorescence. Un rayonnement compris dans la première bande d'excitation (1.990 Å) provoque à la fois une fluorescence et une luminescence de longue durée, ayant bien les caractères d'une phosphorescence. Les mesures montrent que le rendement quantique est très élevé et peut atteindre 80 % pour la fluorescence. Le rendement de phosphorescence est beaucoup plus petit. Le déclin de la luminescence de (KCl, Ti) est exponentiel et de la forme

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad \text{avec} \quad \alpha = s e^{-\frac{\epsilon}{RT}} \quad \text{où} \quad s = 2,9 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1} \quad \epsilon = 0,67 \text{ eV.}$$

Pour des cristaux irradiés par des rayons X, on trouve également une loi de déclin exponentielle avec une vie moyenne de $1,86 \cdot 10^3 \text{ sec.}$ à 100°C ⁽³¹⁾. Pour les sels sensibilisés, on ne constate pas de phénomène d'extinction par irradiation, par contre, un accroissement notable est observé pour des radiations incidentes dont les fréquences sont voisines de la différence de fréquence entre les maximum des bandes d'excitation d'émission.

La théorie de cette photoluminescence donnée par BUNGER et FLESCHIG ⁽³²⁾ est fondée sur la théorie de J. et F. PERRIN avec quelques développements complémentaires. L'électron de l'halogène du niveau normal 0 passe par l'excitation sur les niveau I ou II, en même temps le niveau 0 est bloqué par un électron d'une couche inférieure. L'électron excité tombe au niveau 1 ou 2 (perte de Stokes), puis si le niveau 0 est débloquenté par effet Auger, on a la fluorescence par $1 \rightarrow 0$ ou $2 \rightarrow 0$. Sinon il faut attendre que ce débloquentage se fasse. L'accroissement par irradiation correspond au passage de 1 ou 2 à I ou II en même temps

que l'électron de blocage passe ainsi sur un de ces niveaux et le retour correspond ainsi à 2 photons. Ce schéma explique bien certains faits mais il est sujet à plusieurs critiques.

Un travail théorique de SEITZ ⁽³³⁾ attribue la luminescence à l'ion Tl^+ dont les niveaux énergétiques sont déformés par l'action du réseau cristallin du diluant. Il calcule approximativement les valeurs caractéristiques de ces niveaux, et ainsi il retrouve les éléments de l'émission de courte durée. Le processus de phosphorescence serait causé, d'après lui, par l'interaction de 2 ions Tl^+ voisins.

Malgré ces travaux, notre connaissance actuelle des luminescences des corps solides est encore trop incomplète pour qu'on puisse donner une image simple de ces phénomènes. Quoiqu'il en soit, nous pouvons considérer une certaine analogie entre la photoluminescence et la cristalloluminescence des halogénures alcalins. En effet, d'après l'hypothèse d'excitation par rencontre des germes à 1 dimension le dernier ion déposé peut être considéré du point de vue des actions du réseau sur son nuage électronique comme un ion étranger. Ce point de vue est justifié par les similitudes des spectres et par l'ordre de grandeur très voisin des vies moyennes de déclin de phosphorescence.

On peut calculer l'énergie d'excitation de la phosphorescence, si l'on admet que celle-ci correspond à l'enlèvement d'un électron de l'ion Cl^- et à son rattachement à l'ion Na^+ , de telle sorte qu'on obtient deux atomes neutres. Le retour de l'électron correspondrait alors à l'émission de la phosphorescence. Un calcul semblable a été fait par KLEMM ⁽³⁴⁾ pour l'absorption ultraviolette des cristaux d'halogénures alcalins mesurée par HILSCH et POHL ⁽³⁵⁾. Voici le raisonnement : pour enlever un électron de Cl^- , on doit dépenser un travail égal à l'affinité de l'ion, soit E , augmenté du travail de l'action du réseau $A \frac{e^2}{r}$ (A est la constante de MADELUNG). La neutralisation de l'ion Na^+ libère une énergie I , mais la suppression de l'ion du réseau nécessite le travail $(A - 1) \frac{e^2}{r}$. De plus, soit A et A' le travail d'attraction de VAN DER WAALS, B et B' le travail de répulsion de BORN, avant et après le saut électronique. On doit tenir compte également de la polarisation des ions du voisinage, soit Ψ_{pol} et des énergies de liaisons des atomes neutralisés dans le réseau, soit : Ω_{hal} et Ω_{alc} . On a alors :

$$h\nu = E + N(2A - 1) \frac{e^2}{r} - I + A - B - A' + B' - \Psi_{pol} - \Omega_{hal} - \Omega_{alc}.$$

On admet que $A - B = A' - B'$. Le calcul montre que $\Omega_{pol} = 2,027 \frac{e^2}{r^4} (\alpha_1 + \alpha_2)$ où r est la distance entre deux ions et α_1 , et α_2 leur polarisabilité. D'autre part, on a $\Omega_{hal} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r^4} \alpha_{hal}$; le calcul de Ω_{alc} est plus difficile mais on peut le confondre, par approximation, avec la moyenne géométrique des chaleurs de sublimation du métal et du sel $\Omega_{alc} = \sqrt{S_{alc} \cdot S_{sel}}$ ⁽³⁶⁾. La comparaison entre les valeurs

expérimentales et les valeurs ainsi calculées est bonne et la différence est plus petite que 5 % ; on a pour NaCl, par exemple : $E = 3,83$; $I = 5,13$;

$$N(2A - 1)\frac{e^2}{r} = 12,7; \quad \Psi_{\text{pol.}} = 1,65; \quad \Omega_{\text{hal.}} = 0,3; \quad \sqrt{S_{\text{alc.}} S_{\text{sel.}}} = 1,8$$

$$h\nu_{\text{calc}} = 7,6 \quad \text{et} \quad h\nu_{\text{obs}} = 8,0.$$

Toutes ces valeurs sont en électron-volts. On trouve un accord encore meilleur pour les autres halogénures alcalins.

Si l'on considère alors un ion, non pas à l'intérieur du réseau, mais sur une arête, on doit remplacer la constante de MADELUNG A par la constante calculée par STRANSKI $A' = 1,464$. De plus, en admettant que les valeurs des termes dus à la polarisation ne sont pas changées, on a pour NaCl :

$$h\nu = 11,02 + 3,83 - 5,13 - 1,65 - 0,3 - 1,8 = 5,97 \text{ eV} = 138 \text{ k cal.}$$

Les valeurs ainsi calculées pour les autres halogénures alcalins sont données dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Sel	NaCl	KCl	NaBr	KBr	NaI	KI
$\lambda_{\text{calc.}}$ en Å	2075	2400	2300	2475	3080	2750
I	très fort	fort	faible	faible	—	rien

Dans la troisième ligne, figurent les résultats d'observation de cristalloluminescence par des compteurs photoélectriques à CuI dont la limite de sensibilité est située vers 2.700 Å.

De même façon, l'excitation de la fluorescence F pourrait correspondre à l'excitation d'un électron de Cl^- , mais sans dépasser le niveau d'ionisation ou plutôt la zone d'influence de l'ion. Le calcul de l'énergie d'excitation correspondante est plus compliqué, car il nécessite, d'une part, la connaissance des niveaux d'excitation de l'ion chlore, d'autre part, celle des perturbations occasionnées par le réseau. Ces difficultés sont trop grandes pour qu'on puisse envisager cette détermination pour l'instant. Mais comme la longueur d'onde d'excitation et le début du spectre de la photoluminescence de (NaCl, Tl) sont très voisins (2.540 et 2.600 Å) par analogie nous adopterons la valeur limite du spectre observé de la cristalloluminescence, soit 2.400 Å correspondant à 118 kcal.

On peut voir, dans le tableau IX que les longueurs d'onde correspondant à l'excitation des chlorures et des bromures tombent bien dans le domaine de sensibilité des photocompteurs tandis que celles des iodures sont nettement extérieures. Ceci explique d'une façon satisfaisante le résultat des essais de cristalloluminescence ultraviolette sur l'ensemble de ces sels.

5° **Le bilan énergétique.** — Nous avons vu que la déposition d'un dernier

ion entre deux rangées correspond à une libération d'énergie $U_i = 169,5$ kcal et $U_p = 173$ kcal. Mais avant de prendre sa place, l'ion doit se déshydrater au moins partiellement. Le travail de déshydratation d'une paire d'ions $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ est 180 kcal. et on admet ⁽³⁷⁾ qu'il est égal à 97 kcal. pour Na et 83 kcal. pour Cl. On voit donc que si la déshydratation était complète, l'énergie disponible restante serait nettement inférieure à celle exigée par les photons.

Au contraire, nous pouvons calculer le travail de déshydratation partielle par les relations $U \geq E + H$ (ou U est l'énergie libérée par le processus de dépôt, E énergie nécessaire à l'excitation, H chaleur de déshydratation). On trouve ainsi respectivement pour les deux processus F et P

$$H_f \leq 169 - 118 = 51 \quad \text{et} \quad H_p \leq 173 - 138 = 35 \text{ kcal.}$$

valeurs nettement inférieures à celles mentionnées plus haut. Remarquons que $51 - 35 = 16$. Si l'on admet que l'ion chlore est hydraté par 5 molécules d'eau, on a $5 \times 17 = 85$; $2 \times 17 = 34$ et $3 \times 17 = 51$. On voit donc que pour l'ion Cl^- , il reste deux molécules d'eau à la place F et trois molécules d'eau à la place P. Pour l'ion Na^+ , l'accord est moins bon et on obtient $6 \times 16 = 96$; $2 \times 16 = 32$ et $3 \times 16 = 48$ (V. ARKEL et BOER admettent également par des calculs théoriques la valeur de 6 molécules d'eau retenues par l'ion Na^+). Mais comme on a vu dans le paragraphe précédent, nous avons rapporté le processus d'excitation et d'émission à un électron de l'ion Cl^- , donc les valeurs de chaleur de déshydratation doivent concerner également cet ion.

L'explication de ces résultats est fort simple : les ions se trouvant sur la surface d'un cristal peuvent garder une partie des molécules d'eau fixées en solutions.

Lors de la déposition d'un nouveau plan réticulaire, le travail de déshydratation est égal au travail d'enlèvement de ces molécules d'eau, plus l'enlèvement d'une partie des molécules d'eau fixées par les constituants de la nouvelle couche. Cette somme est nécessairement égale au travail de déshydratation totale mesuré expérimentalement. Lors de la croissance en $1/2$ cristal, l'énergie de déposition est de 91,5 kcal. diminuée de 97 kcal. pour les ions Na^+ et de 83 pour les ions Cl^- . Il est difficile de prévoir le nombre des molécules d'eau qu'un ion en place de $1/2$ croissance peut garder. Mais ce nombre doit être au plus la moitié de celui de l'ion en solution. Attribuons en effet schématiquement une forme cubique à chaque ion. Celui-ci étant en place de $1/2$ croissance, trois de ses faces sont en contact avec les autres ions, donc doivent être dépourvues d'hydrate. Parmi les trois autres, il n'y en a qu'une qui soit parfaitement libre, celle de la surface supérieure (fig. 10). Le champ des deux autres est coupé par le plan réticulaire de base. De même, dans le cas où la croissance se fait sur une arête, deux des faces sont entièrement libres, donc ces ions peuvent garder un plus grand nombre de molécules d'eau.

Considérons alors les positions d'excitation. Avant que le dernier ion ne se dépose, les deux ions de l'extrémité des deux rangées sont à une distance d (pour NaCl $d = 5,628$) et la place libre est de $d - 2r$ où r est le rayon de l'ion. On a pour $r = 0,96$ Å donc $d - 2r = 3,7$ Å. Le diamètre d'une molécule d'eau étant

de l'ordre de 2,5 Å, il ne peut exister au maximum qu'une seule molécule d'eau entre les deux rangées, mais il est encore plus probable qu'il n'en existe aucune. Alors le travail de déshydratation ne correspond qu'à une partie du travail total et sera dû à l'enlèvement de 3 molécules d'eau de l'ion hydraté Cl^- , tandis que si la rencontre se fait sur une arête, il suffira d'enlever 2 molécules d'eau.

Il est bien entendu que ce calcul ne peut donner le nombre exact des molécules d'eau d'hydratation. (Les valeurs et les raisonnements restent valables pour un multiple commun quelconque de 2 et 3.) Ils ne concernent directement que la déshydratation partielle des ions prenant place dans l'architecture cristalline.

6° Confrontation de la théorie avec les expériences. — La formule de probabilité d'excitation donnée dans le 2^e paragraphe est très approximative, car d'une part, elle ne tient pas compte de la diffusion et des différents effets extérieurs, d'autre part, elle admet une simple proportionnalité entre la sursaturation et la vitesse de formation ou de croissance des germes, ce qui est une simplification excessive. Aussi il est impossible de confronter quantitativement la théorie et l'expérience. Mais nos hypothèses permettent d'expliquer d'une façon qualitative tous les effets rencontrés, en même temps que la complexité du phénomène. Dans ce but, nous allons reprendre les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres IV et V et montrer qu'ils sont bien conformes aux prévisions théoriques.

Ainsi qu'on l'a signalé, la formule de probabilité de rencontre de 2 germes à 1 dimension présente un maximum en fonction de la sursaturation. L'interprétation de ce fait est très aisée : la formation de germe nécessite une sursaturation plus élevée que la croissance simple. Donc, la probabilité de formation d'un germe, sur une place donnée, augmente avec la sursaturation. Mais, en même temps, la vitesse de croissance augmente exponentiellement par rapport à la précédente, car l'énergie d'activation des processus dépend de la concentration des solutions. Or, si cette vitesse de croissance est très grande, le temps nécessaire pour qu'un germe se développe sur toute la lisière d'un plan est très court. Donc la probabilité pour qu'un deuxième germe se forme sur cette lisière va diminuer, d'où l'existence d'un optimum de sursaturation. D'ailleurs, d'après le rapport des vitesses de formation et de croissance d'un germe, la probabilité de rencontre devrait être extrêmement faible.

En fait, la formation d'un germe et sa vitesse de croissance ne correspondent pas à la même sursaturation. Car, au moment où un germe se forme, il cause un appauvrissement considérable des constituants dans son voisinage immédiat. A cause de cet appauvrissement, la vitesse de croissance est ralentie et c'est précisément ce ralentissement qui permet la formation d'un autre germe sur la même lisière, mais suffisamment loin de la zone appauvrie. D'autre part, une forte sursaturation permet également la formation des germes à trois dimensions qui, en se développant, donnent des petits cristaux. Or, nous avons vu que la probabilité d'excitation est d'autant plus grande que les cristaux sont eux-mêmes plus grands. Ce fait a été expérimentalement démontré par KOTLER et KUSNETZOV (14). Par

suite, à cause de la formation des cristaux, la sursaturation optima est encore accentuée.

Il est bien entendu que la sursaturation que nous devons considérer est la sursaturation locale en contact avec les cristaux en croissance et non la sursaturation globale que l'on peut calculer à partir des quantités de solutions mélangées et de leurs concentrations. On prévoit ainsi l'extrême importance de la manière dont les solutions sont mélangées. Ceci explique la divergence observée dans les résultats des chercheurs employant des méthodes différentes et mal déterminées.

Les considérations précédentes montrent le rôle que peut jouer l'agitation. En effet, l'agitation en affaiblissant la diminution de la sursaturation dans la zone de croissance, diminuera également la probabilité d'excitation. Pour de très faibles sursaturations (concentrations faibles en HCl) elle permettra au contraire de maintenir une sursaturation suffisante, plus petite que la valeur optima.

L'effet négatif des cristaux peut être expliqué facilement : chaque face d'un cristal est capable de croître et sert comme support pour la formation des germes à 1 dimension. Par conséquent, la probabilité de former deux germes sur une même lisière va être diminuée comme le montre notre formule approximative.

Considérons un cristal fraîchement précipité. Il contient forcément des plans réticulaires inachevés et, également des rangées ne s'étendant pas sur toute la longueur du plan. Lors d'une nouvelle sursaturation, étant donnée l'existence de ces rangées, la formation d'un seul germe doit suffire sur les mêmes lisières pour provoquer une rencontre. Ainsi, l'émission peut être accrue dans de grandes proportions.

Mais ces rangées inachevées des cristaux sont instables thermodynamiquement, et au cours du temps ils se dissolvent pour se déposer sur des endroits plus favorables ou pour compléter une autre rangée. On peut admettre que l'énergie d'activation nécessaire à la dissolution est la même que celle nécessitée par l'enlèvement d'un ion unique dans la position 5 de la figure 10. Cette énergie est désignée habituellement par $\Phi'' + \Phi'''$ (KOSSEL). Pour NaCl en tenant compte en outre de la répulsion de BORN, on obtient $\Phi'' + \Phi''' = 13,3$ kcal. (Mais le processus ainsi envisagé est très fortement exothermique à cause de la chaleur d'hydratation.) On peut aussi admettre que la dissolution n'est pas complète, l'ion reste attaché au cristal. Ce processus est semblable à la migration (ou glissement) des ions dans la couche d'interphase de VOLMER. Dans ce cas, le travail nécessaire à l'arrachement de l'ion du plan incomplet, sans quitter le plan réticulaire inférieur, est Φ'' , pour NaCl 9,7 kcal. Pour ce processus, l'hydratation totale n'est pas nécessaire, l'ion restant attaché au cristal. Ces valeurs sont très voisines de celles obtenues par l'expérience de vieillissement des cristaux actifs (11,5 kcal.).

Dans l'effet de concentration, ainsi que dans l'effet de température, nous avons simultanément l'action de la sursaturation locale et l'action des cristaux. Ceci explique la complexité des courbes. Nous pouvons observer une sursaturation optima tant que la dilution et la quantité des cristaux présents ne sont pas trop élevées. On comprend également qu'une augmentation de la viscosité des

solutions facilite la diminution de la sursaturation au voisinage des germes formés, par conséquent, la probabilité de formation d'un deuxième germe et l'excitation sont particulièrement augmentées.

L'interprétation des données cinétiques est également possible par nos hypothèses. Lors d'une addition provoquant une forte sursaturation, il y a d'abord formation des germes à 3 dimensions ; puis leur croissance rapide, sans que le processus de rencontre des germes à 1 dimension soit possible. Ceci ne se produira qu'une fois que les cristaux ont atteint une grandeur suffisante et que la sursaturation locale s'est abaissée jusque vers la valeur optima. Ce temps exigé correspondrait à la période d'induction observée. Si la solution contient des cristaux fraîchement précipités, ayant des rangées incomplètes, la rencontre se produit dès l'addition, et la période d'induction est supprimée. Au moment où la sursaturation optima est atteinte, l'excitation devient fréquente aussi bien pour F que pour P. Mais la probabilité d'excitation et des sursaturations optima en F et en P sont différentes, donc les grandeurs correspondantes sont variables avec les conditions d'expériences et les sursaturations initiales. Dans les additions successives, quand le nombre des cristaux en présence augmente, l'excitation se fait de plus en plus par effet positif, donc par rencontre avec des germes préexistants. Ces germes n'existant que sur un plan du cristal et seulement par exception sur une arête où leur développement est très favorisé. L'extinction de la phosphorescence diminue donc. En plus, les cristaux devenant plus grands, les processus concernant les arêtes deviennent plus rares.

Conclusions. — Le rayonnement visible et ultraviolet accompagnant la précipitation de certains sels, correspond à des phénomènes très complexes. Les études expérimentales et théoriques qui ont été faites sur ce sujet n'ont pas réussi à donner une explication satisfaisante.

Après avoir constaté l'existence de ces émissions de luminescence ultraviolette pour un certain nombre de sels, nous avons porté notre effort particulièrement sur l'étude de la cristalloluminescence du chlorure de sodium. Les résultats généraux auxquels conduit cette étude peuvent être résumés de la façon suivante :

En premier lieu, l'intensité d'émission en fonction de la sursaturation présente un maximum. On constate par ailleurs que l'émission dépend fortement de l'agitation. Toutes choses égales, l'intensité et la durée de l'émission sont diminuées par l'agitation.

D'autre part, on observe que l'addition préalable de cristaux NaCl (autres que ceux provenant de la précipitation même), exerce sur la luminescence une action inhibitrice. Par contre, l'expérience montre que les cristaux fraîchement précipités provoquent un effet positif très important. Ce dernier est fonction de l'âge des cristaux et décroît rapidement avec le temps, prouvant ainsi un vieillissement des précipités.

Une augmentation de la température est défavorable à la luminescence, qui est, par contre, augmentée par irradiation infra-rouge.

L'étude quantitative de la cinétique du phénomène met en évidence une

période d'induction qui est suivie de 2 processus de luminescence distincts. Le premier révèle les caractères d'une fluorescence, le second doit être rapproché d'une phosphorescence qui présente comme celle-ci une loi de déclin exponentielle.

Le spectre de l'émission est étendu dans l'ultraviolet, et ainsi un ordre de grandeur du rendement quantique a pu être atteint.

Toutes les données que nous venons de rappeler et qui se dégagent de l'étude complète du phénomène, peuvent être sinon quantitativement, du moins qualitativement expliquées en rattachant l'émission au mécanisme de la formation du réseau cristallin, lors de la précipitation.

Tous les auteurs sont actuellement d'accord pour penser que la cristallogénèse se fait, non pas par simple dépôt d'un ion de la solution sur le réseau, mais qu'elle doit être précédée par la formation d'un germe. Les données énergétiques sur les différentes quantités mises en jeu au cours de la constitution du cristal, dépendent du point considéré, elles sont naturellement différentes quand on considère une arête, un angle ou une face, et il a été possible de les calculer. Le résultat de ces calculs montre que l'énergie libérée par la croissance « normale » est insuffisante pour rendre compte de l'énergie des photons émis. Il faut, pour expliquer la libération des quanta de 2.400 Å, invoquer des processus exceptionnels. Ceci est du reste en accord avec le très faible rendement radiochimique; 1 photon émis pour 10^{10} molécules précipitées. C'est ainsi qu'au cours du développement du cristal, il sera possible que 2 germes à une dimension puissent se rencontrer ou ce qui revient au même, un ion puisse s'insérer entre les extrémités de deux rangées d'ions. Le calcul de la quantité d'énergie libérée par un tel processus, conduit à un ordre de grandeur tout à fait satisfaisant. Au surplus, le calcul de l'énergie d'excitation à partir des données relatives aux propriétés optiques des halogénures alcalins, apporte un nouveau recoupement qui, en outre, fournit des renseignements précieux sur l'état d'hydratation des ions déposés.

En définitive, s'il ne nous a pas été possible de parvenir à des relations théoriques quantitatives, l'hypothèse du mécanisme que nous proposons, tout en satisfaisant aux exigences énergétiques du problème, confirme d'une manière indirecte les conceptions que l'on peut se faire sur la cristallogénèse. De cette manière, la cristalloluminescence apporte une contribution nouvelle à nos connaissances sur le mécanisme de formation des cristaux.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-physique et Électrochimie appliquées de l'École des Hautes Études sous la direction de M. René AUDUBERT. Je dois adresser mes sincères remerciements à la Fondation Arconati-Visconti qui, par son aide matérielle, m'a permis de terminer ces recherches.

Les remerciements que je pourrais adresser à M. René AUDUBERT seront toujours insuffisants pour exprimer la reconnaissance que je lui dois, non seulement pour ses conseils scientifiques, mais aussi pour ses encouragements moraux, et pour la patience avec laquelle il m'a montré le chemin souvent difficile de la vraie recherche scientifique.

Je remercie également M. WYART pour ses conseils et ses critiques qui m'ont été fort précieux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ouvrages généraux sur la fluorescence et la phosphorescence.
PRINGSHEIM. — *Fluorescenz und Phosphorescenz*, Berlin, 1928 (Springer).
LENARD-SCHMIDT-THOMASCHKE. — *Handbuck der Experimental physik*, Wien, 1928.
Francis PERRIN. — *Thèse*, Paris, 1929.
- (2) Maurice CURIE. — *Luminescence des corps solides*. Conf. rapp. 1934.
- (3) POLANYI et COLL. — *Z. phys. Chem. B*, I, p. 1, 1928; *Trans. Faraday Soc.* 35, 178, 1939.
- (4) a) AUDUBERT. — *Jour. Chim. phys.*, **34**, 405, 1937.
b) AUDUBERT. — *Jour. Chim. phys.*, **33**, 507, 1936.
c) AUDUBERT et RACZ. — *Bull. Soc. Chim.*, V, 7, 907, 1940.
d) AUDUBERT et PROST. — *C. R.*, 202, 1047, 1936.
e) VICTORIN. — *C. R.*, 202, 941, 1936.
f) AUDUBERT et VICTORIN. — *Jour. Chim. phys.*, **34**, 18, 1937.
g) E. T. VERDIER. — *C. R.*, 212, 755, 1941.
- (5) ROSE. — *Pogg. Ann.*, 852, 585, 1841 ; 35, 481, 1835.
LEHMANN. — *Molekular physik*, 1217, 1888.
- (6) BANDROWSKI. — *Z. phy. Chim.*, 15, 323, 1894.
- (7) TRAUTZ. — *Z. phys. Chem.*, 53, I, 1905.
- (8) GUINCHANT. — *C. R.*, 140, 1101, 1905.
- (9) SITOUN TADA. — *Jour. Sei. Hiroshima Univer Japon*, A, 9, 137, 1939.
- (10) GERNEZ. — *C. R.*, 1337, 1905.
- (11) BIGELOW. — *Theor. Phys. Chem.*, 516, 1912.
- (12) WEISER. — *J. Phys. Chem.*, **22**, 480, 1918 ; **22**, 576, 1918.
- (13) LONGCHAMON. — *Bull. Soc. Mineral.*, 48, 130, 1925.
- (14) KUSNETZOV et KOTLER. — *Phys. Z. U. R. S. S.*, 5, 40, 1934.
- (15) RABINERSON et COLL. — *Acta U. R. S. S.*, 8, 419, 1939 ; 10, 859, 1939.
- (16) a) AUDUBERT. — *Jour. Phys. et Rad.*, VI, 451, 1935 ; *C. R.*, 196, 1883, 1933.
b) AUDUBERT. — *C. R.*, 200, 918, 1935.
- (17) J. MATTLER. — *Jour. Chim. phys.*, **35**, 277, 1938.
- (18) ILKOVIC. — *Jour. Chim. phys.*, **36**, 140, 1939.
- (19) J. MATTLER. — Travail non publié.
- (20) C. RACZ. — *C. R.*, 212, 604, 1941.
- (21) C. RACZ. — *C. R.*, 212, 900, 1941.
- (22) C. RACZ. — *C. R.*, 214, 30, 1942.
- (23) C. RACZ. — *C. R.*, 214, 371, 1942.
- (24) FRICKE et BRÜMMER. — *Z. anorg. all. Chem.*, 223, 397, 1935.
- (25) V. MEYEREN. — *Zeits f. Phys.*, 61, 321, 1930.
- (26) AUDUBERT et CHENEVEAU. — *C. R.*, 168, 766, 1919.
- (27) VOLMER. — *Kinetik der Phasenbildung*, Leipzig, 1939.
- (28) STRANSKI. — *Z. phys. Chem.*, 136, 259, 1928.
- (29) POHL. — *Phys. Zeits.* 39, 36, 1938.
- (30) BÜNGER et FLECHSIG. — *Zeits f. Phys.*, 67, 42, 1931.
- (31) DJATCHENKO. — *J. Exp. theo. Phys. (russe)*, 8, 105, 1938.
- (32) BÜNGER et FLECHSIG. — *Zeits f. Phys.*, 69, 637, 1931.
- (33) F. SEITZ. — *J. Chem. Phys.*, 6, 150, 1938.
- (34) KLEMM. — *Zeits f. Phys.*, 82, 529, 1933.
- (35) HILSCH et POHL. — *Zeits f. Phys.*, 57, 145, 1930.
- (36) BOER et CUSTERS. — *Z. phys. Chem.*, B, 18, 49, 1932.
- (37) V. ARKEL et BOER. — *La valence et l'électrostatique*, 1936, Paris.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I. — Introduction et historiques

1° But du travail.....	1
2° Généralités sur les différentes luminescences.....	2
3° Les différentes théories de la cristalloluminescence.....	3

CHAPITRE II. — Méthodes expérimentales

1° Principe	5
2° Préparation de compteurs à photons à CuI.....	5
3° Caractéristiques du photo-compteur à CuI.....	6
4° Méthode de mesure	7

CHAPITRE III. — Expériences qualitatives

1° La cristalloluminescence visible.....	9
2° Mode opératoire	9
3° Précipitations photogéniques.....	10
4° Cristalloluminescence par refroidissement brusque.....	11

CHAPITRE IV. — Expériences sur la somme de lumière émise

1° Allure générale des courbes cinétiques.....	13
2° Influence de l'agitation.....	13
3° Les additions successives.....	14
4° Effets des cristaux.....	15
5° Influence de l'âge des cristaux produisant l'effet positif.....	17
6° Influence de la concentration.....	18
7° Le rendement dans l'effet de concentration.....	19
8° Influence de la température.....	20
9° Influence des actions extérieures.....	21
10° Le spectre d'émission.....	21
11° Le rendement quantique.....	22

CHAPITRE V. — Etude cinétique de la cristalloluminescence

1° Correspondance entre la précipitation et la cristalloluminescence.....	24
2° Les courbes cinétiques.....	25
3° Durée d'émission	26
4° La période d'induction de l'émission.....	27
5° Les maximum d'émission.....	27
6° Le déclin de luminescence.....	29
7° Spectres d'émission des deux processus.....	30

CHAPITRE VI. — Théories de la cristalloluminescence

1° Anciennes théories	31
2° Recherche d'une base théorique.....	32
3° Rencontre des germes à 1 dimension.....	35
4° Le mécanisme de l'émission.....	37
5° Le bilan énergétique.....	39
6° Confrontation de la théorie avec les expériences.....	41
CONCLUSIONS	43
BIBLIOGRAPHIE	45

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

L'ACIDE AZOTHYDRIQUE ET SA SYNTHÈSE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 Novembre 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
PAUL MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
GILBERT GIDEL.

Imprimé par R. BUSSIÈRE à Saint-Amand (Cher), France. — 13-1-1942.

A. K. W., n° 6.182, visa du 21 décembre 1942.

